

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/046084 A1

- (51) 国際特許分類: **C08L 101/00** 市 宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12405
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) (74) 代理人: 鎌田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大阪府 大阪市 北区西天満 6 丁目 3 番 1 9 号 フヨウビル 10 階 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2001-368005 2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-6006 東京都 千代田区 霞が関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 原科 初彦 (HARASHINA, Hatsuhiko) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition which comprises: a thermoplastic resin; a flame retardant comprising a phosphorus compound (A), an aromatic resin (B), and at least one flame retardant aid (C) selected among nitrogen compounds and metal salts of inorganic acids; and at least one stabilization aid (D) selected among compounds having a functional group reactive with an active hydrogen atom and water-repellent compounds. The phosphorus compound may be a phosphoric ester. The aromatic resin may be a polyphenylene sulfide resin or polyphenylene oxide resin. The nitrogen compounds may be salts of an aminated triazine compound with an oxoacid, salts of an aminated triazine compound with a hydroxylated triazine compound, polyphosphoramides, cyclic urea compounds, etc. The flame-retardant resin composition has been flameproofed without using any halogenated flame retardant.

[続葉有]



WO 03/046084 A1



(57) 要約:

熱可塑性樹脂と、リン含有化合物（A）、芳香族樹脂（B）、窒素含有化合物及び無機酸の金属塩から選択された少なくとも一種の難燃助剤（C）で構成された難燃剤と、活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物及び撥水性化合物から選択された少なくとも一種の安定助剤（D）とで難燃性樹脂組成物を構成する。前記リン含有化合物はリン酸エステルであってもよい。前記芳香族樹脂は、ポリフェニレンスルフィド系樹脂又はポリフェニレンオキシド系樹脂であってもよい。前記窒素含有化合物は、アミノ基含有トリアジン化合物と酸素酸との塩、アミノ基含有トリアジン化合物とヒドロキシル基含有トリアジン化合物との塩、ポリリン酸アミド、環状尿素化合物等である。本発明では、ハロゲン系難燃剤を使用することなく、難燃化された難燃性樹脂組成物を提供する。

明 細 書

難燃性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂と、リン含有化合物、芳香族樹脂、及び特定の難燃助剤（窒素含有化合物、無機酸の金属塩）で構成された難燃剤と、特定の安定助剤（特定の官能基含有化合物、撥水性化合物）とを含有する難燃性樹脂組成物およびその製造方法、ならびに
10 この難燃性樹脂組成物で形成された成形体に関する。

背景技術

熱可塑性樹脂のうち、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂やスチレン系樹脂などは、優れた機械的特性、電気的
15 特性、耐候性、耐水性、耐薬品性や耐溶剤性を有するため、電気・電子部品、自動車部品など種々の用途に利用されている。一方、利用分野が拡大するにつれ、難燃特性の向上が検討されている。

特開昭61-287960号公報には、キシリレンアジパミド単位を有するポリアミド樹脂に、ブチレンナフタレート単位を有する
20 ポリエステル樹脂を添加することにより、ポリアミド樹脂の成形性を向上させて射出成形する方法が開示されている。特開昭62-201963号公報には、熱可塑性ポリエステル樹脂に、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂と相溶化剤とを添加して、ガスバリア性および透明性を向上させたポリエステル樹脂組成物が開示されている。
25 さらに、特開昭63-92667号公報には、エチレンテレフタレート単位を有するポリエステル樹脂に、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂および特定の熱可塑性樹脂、さらには雲母粉末を添加してなる延伸ブロー成形用樹脂組成物が開示されている。これらの文献においては、樹脂の成形性、ガスバリア性や透明性は向上す

るものの、その難燃性は充分でない。

そこで、ハロゲン化合物やアンチモン化合物を用いた難燃剤を添加することにより、熱可塑性樹脂を難燃化する方法が提案されている。例えば、特開昭63-150349号公報には、ポリアミド樹脂とナイロン66とからなる混合樹脂に、ガラス繊維、有機ハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン、及びアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を配合して難燃化された樹脂組成物が開示されている。しかし、ハロゲン系難燃剤においては、燃焼分解時にダイオキシン系化合物を発生する場合があります、環境問題上好ましくない。
5
10 。そこで、非ハロゲン系難燃剤として、リン系、窒素含有化合物などを使用して、難燃化する方法が提案されている。

特開平6-25506号公報には、芳香族ビニル化合物とビニル単量体との共重合体、ゴム質重合体とのグラフト共重合体、およびノボラック樹脂からなる熱可塑性樹脂に、リン系化合物を添加した難燃性樹脂組成物が開示されている。特開平9-111059号公報には、オレフィン系樹脂に、特定量のフェノール樹脂、リン含有化合物（赤リン）、および膨張性黒鉛を配合してなる難燃性樹脂組成物が開示されている。また、特開平10-195283号公報には、特定の構造を有するリン酸エステルに特定化合物（ノボラック型フェノール樹脂および鉄、コバルト、ニッケル又は銅の酸化物）を適量組み合わせ、難燃化したポリエステル樹脂組成物が開示されている。特開平11-152402号公報には、ポリブチレンテレフタレートと、補強成分と、芳香族ホスフェートオリゴマー及びメラミンピロホスフェートで構成された難燃剤とを含む難燃化ポリエステル組成物が開示されている。
15
20
25

非ハロゲン系難燃剤は、有害なハロゲンを含まないものの、ハロゲン系難燃剤と比較して、難燃効果が劣るため、多量の難燃剤を必要とする。多量の難燃剤の添加は、ブリードアウトや樹脂の機械的特性の低下を引き起こす。そのため、難燃性ととともに、機械的特性

を向上させることができない。例えば、膨張性黒鉛を併用した場合には、成形時の外観が著しく低下する。特に、リン含有化合物としてリン酸エステルを使用した場合には、ブリードアウトや耐熱性の低下を引き起こすと共に、加水分解によって物性が大幅に低下する
5 。

このように、従来の方法では、樹脂の特性を低下させることなく、高い難燃性を付与することは困難である。また、上記の難燃剤においては、特定の樹脂に対して難燃化可能であるものの、幅広い熱可塑性樹脂に対しては、高い難燃性を付与できない。

10 従って、本発明の目的は、少量の難燃剤であっても、高いレベルで難燃化された非ハロゲン系難燃性樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、樹脂の特性を低下させることなく、難燃剤のモールドデポジット及びブリードアウト（又はブルーミング）を
15 有効に抑制でき、高度に難燃化された難燃性樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、難燃剤としてモノマー型リン酸エステル又はポリマー型リン酸エステルを用いても加水分解が抑制されて、高いレベルで難燃化された難燃性樹脂組成物およびその製造方
20 法を提供することにある。

本発明の別の目的は、難燃性が改善された成形体を提供することにある。

発明の開示

25 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、熱可塑性樹脂に、特定の非ハロゲン系難燃剤及び安定助剤を添加することにより、高いレベルで難燃化できることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と難燃剤

とを含有する難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン含有化合物（A）と、芳香族樹脂（B）と、窒素含有化合物（C 1）及び無機酸の金属塩（C 2）から選択された少なくとも一種の難燃助剤（C）とで構成されており、前記樹脂組成物は、さらに活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（D 1）及び撥水性化合物（D 2）から選択された少なくとも一種の安定助剤（D）を含有する。熱可塑性樹脂には、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などが含まれる。リン含有化合物（A）は、リン酸エステル、リン酸エステルアミド、ホスホニトリル化合物、有機ホスホン酸化合物、有機ホスフィン酸化合物などであってもよい。芳香族樹脂（B）は、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、芳香族ナイロン、ポリアリレート系樹脂、芳香族エポキシ樹脂、ヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、特にポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂等であってもよい。

窒素含有化合物（C 1）は、アミノ基を有する窒素含有環状化合物、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と酸素酸との塩、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と有機リン酸との塩、アミノ基を有する窒素含有環状化合物とヒドロキシル基を有する窒素含有化合物との塩、ポリリン酸アミド、環状尿素化合物等であってもよい。無機酸の金属塩（C 2）は、酸素酸（リン酸、ホウ酸、スズ酸など）と多価金属との塩、特にリン酸と多価金属との塩（例えば、リン酸水素カルシウム塩）などであってもよい。

活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（D 1）は、環状エーテル基（エポキシ基、オキセタン基（環）など）、酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基、オキサジン基、カルボ

ジイミド基等から選択された少なくとも一種の官能基を有する化合物であってもよい。撥水性化合物（D 2）は、フッ素系オリゴマーやシリコーン系樹脂であってもよい。

さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、ヒンダードフェノール系
5 酸化防止剤、リン系安定剤、無機系安定剤、フッ素系樹脂、充填剤などを含んでもよい。

また、本発明には、熱可塑性樹脂と難燃剤と安定助剤とを混合して難燃性樹脂組成物を製造する方法、および前記難燃性樹脂組成物で形成された成形体も含まれる。

10

発明を実施するための最良の形態

熱可塑性樹脂としては、成形用として利用される種々の樹脂、例えば、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル
15 系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。

（１）ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合、オキシカルボン酸又はラク톤の重縮合、またはこれらの成分の重縮合などにより得られるホモポリエステル又はコポリエステルである。好ましいポリエステル系樹脂は、通常、飽和ポリエステル系樹脂、特に芳香族飽和ポリエステル系樹脂が含まれる。
20

ジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカン
25 ジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数 4 ～ 40 程度のジカルボン酸、好ましくは炭素数 4 ～ 14 程度のジカルボン酸）、脂環式ジカルボン酸（例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ハイミック酸などの炭素数 8 ～ 12 程度のジカルボン酸）、芳香族ジカル

ボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエーテルジカルボン酸、ビス（4-カルボキシフェニル）エーテル、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルケトンジカルボン酸などの炭素数8～16程度のジカルボン酸）、又はこれらの誘導体（例えば、低級アルキルエステル、アリアルエステル、酸無水物などのエステル形成可能な誘導体）などが挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。

好ましいジカルボン酸成分には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が含まれる。

ジオール成分には、例えば、脂肪族アルキレンジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオールなどの炭素数2～12程度の脂肪族グリコール、好ましくは炭素数2～10程度の脂肪族グリコール）、ポリオキシアルキレングリコール〔アルキレン基の炭素数が2～4程度であり、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど〕、脂環族ジオール（例えば、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールAなど）などが挙げられる。また、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビフェノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス-（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）プロパン、キシリレングリコールなどの芳香

族ジオールを併用してもよい。これらのジオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。

- 5 好ましいジオール成分には、 C_{2-6} アルキレングリコール（エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコール）、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール〔ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ（オキシ- C_{2-4} アルキレン）単位を含むグリコール〕、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

オキシカルボン酸には、例えば、オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、オキシカプロン酸などのオキシカルボン酸又はこれらの誘導体などが含まれる。

- 15 ラクトンには、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトンなど）などの C_{3-12} ラクトンなどが含まれる。

- 好ましいポリエステル系樹脂には、アルキレンテレフタレート、アルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレートを主成分（例えば、50～100重量%、好ましくは75～100重量%程度）とするホモポリエステル又はコポリエステル〔例えば、ポリアルキレンテレフタレート（例えば、ポリ（1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）（PCT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリブチレン
25 テレフタレート（PBT）などのポリ C_{2-4} アルキレンテレフタレート）、ポリアルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリ C_{2-4} アルキレンナフタレート）などのホモポリエステル；アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレート単位を主成分（例えば、50重量%

以上)として含有するコポリエステル]が含まれる。特に好ましいポリエステル系樹脂には、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂(例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートコポリエステル)が含まれる。なお、これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

また、コポリエステルにおいて、共重合可能な単量体としては、 C_{2-6} アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコールなど)、繰返し数が2~4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール(ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシ- C_{2-4} アルキレン)単位を含むグリコールなど)、 C_{6-12} 脂肪族ジカルボン酸(アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など)、芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸など)、芳香族オキシカルボン酸(オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸など)などが挙げられる。なお、ポリエステル系樹脂は、熔融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、架橋されていてもよい。また、液晶ポリエステルであってもよい。

ポリエステル系樹脂は、慣用の方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法などにより製造できる。

(2) スチレン系樹脂

スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系単量体(例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど)の単独又は共重合体;スチレン系単量体とビニル単量体[例えば、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジル、無水マレイン酸などの α , β -モノオレフィン性不飽和カルボン酸又は酸無水物あるいはそのエステルなど]との共重合体;スチレン系グラフト共重合体、

スチレン系ブロック共重合体などが挙げられる。

好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン [G P P S、S P S (シンジオタクチックポリスチレン)]、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体 (A S 樹脂)、ゴム成分にスチレン系単量体が重合した耐衝撃性ポリスチレン (H I P S)、ポリスチレン系グラフト又はブロック共重合体などが含まれる。ポリスチレン系グラフト共重合体としては、ゴム成分に少なくともスチレン系単量体および共重合性単量体がグラフト重合した共重合体 (例えば、ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した A B S 樹脂、アクリルゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した A A S 樹脂、塩素化ポリエチレンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した A C S 樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、エチレンープロピレンゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、ポリブタジエンにスチレンとメタクリル酸メチルをグラフト重合した M B S 樹脂、スチレンーブタジエン共重合体ゴムにスチレン及びアクリルニトリルがグラフト重合した樹脂などが挙げられる。ブロック共重合体としては、ポリスチレンブロックとジエン又はオレフィンブロックとで構成された共重合体 (例えば、スチレンーブタジエンースチレン (S B S) ブロック共重合体、スチレンーイソpreneブロック共重合体、スチレンーイソpreneースチレン (S I S) ブロック共重合体、水素添加スチレンーブタジエンースチレン (S E B S) ブロック共重合体、水素添加スチレンーイソpreneースチレン (S E P S) ブロック共重合体)などが挙げられる。これらのスチレン系樹脂は、単独で、又は2種以上組み合わせて使用できる。

(3) ポリアミド系樹脂

ポリアミドには、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリ
アミド；アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカ
ルボン酸を併用して得られるポリアミド；ラクタム、必要に応じて
5 ジアミン及び／又はジカルボン酸との併用により誘導されたポリ
アミドが含まれる。ポリアミドには、少なくとも2種の異なったポリ
アミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

ジアミンとしては、例えば、トリメチレンジアミン、テトラメチ
レンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン
、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2，4，4-
10 トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノ
ナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；ビス（4-アミノシク
ロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシ
ル）メタンなどの脂環族ジアミンが挙げられる。また、フェニレン
ジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンを併用し
15 てもよい。これらのジアミンは1種で又は2種以上使用できる。

ジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメ
リン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタデカン二
酸などのC₄₋₂₀脂肪族ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸
）；シクロヘキサン-1，4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1，
20 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、無水フタ
ル酸、イソフタル酸やテレフタル酸、ナフタレンカルボン酸などの
芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

アミノカルボン酸としては、例えば、アミノヘプタン酸、アミノ
ノナン酸、アミノウンデカン酸などのC₄₋₂₀アミノカルボン酸が例
25 示される。アミノカルボン酸も1種で又は2種以上使用できる

ラクタムとしては、例えば、ブチロラクタム、ピバロラクタム、
カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカ
ノラクタム、ドデカラクタムなどのC₄₋₂₀ラクタムが挙げられる。
これらのラクタムも1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

ポリアミド系樹脂としては、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および／又はイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなど）とから得られるポリアミド、芳香族および脂肪族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸とアジピン酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミドなどが挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。好ましいポリアミドには、非芳香族及び脂肪族ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12など）、半芳香族ポリアミド（ナイロンMXD6、ナイロン9Tなど）、半芳香族共重合ポリアミド（ナイロン6T／6、ナイロン6T／66、ナイロン6T／12、ナイロン6I／6、ナイロン6I／66、ナイロン6T／6I、ナイロン6T／6I／6、ナイロン6T／6I／66、ナイロン6T／M5Tなど）などが含まれる。ポリアミド系樹脂は、1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

（4）ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂には、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン又はジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとの反応により得られる重合体が含まれる。ジヒドロキシ化合物は、脂環族化合物などであってもよいが、好ましくはビスフェノール化合物である。

ビスフェノール化合物としては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3-メチルブタン、2，2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタンなどのビス(ヒドロキシアリール)C₁₋₆アルカン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)C₄₋₁₀シクロアルカン; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなどが挙げられる。

- 10 好ましいポリカーボネート系樹脂には、ビスフェノールA型ポリカーボネートが含まれる。ポリカーボネート系樹脂は、1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

(5) ポリフェニレンオキシド系樹脂

- ポリフェニレンオキシド系樹脂(ポリフェニレンエーテル系樹脂)
 15)には、単独重合体および共重合体が含まれる。単独重合体としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,5-ジエチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチル-6-メトキシ-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)オキシド、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)オキシド等のポリ(モノ、ジ又はトリC₁₋₆アルキル-フェニレン)オキシド、ポリ(モノ又はジC₆₋₂₀アリール-フェニレン)オキシド、ポリ(モノC₁₋₆アルキル-モノC₆₋₂₀アリール-フェニレン)オキシ

ドなどが挙げられる。

ポリフェニレンオキシドの共重合体としては、前記単独重合体のモノマーユニットを2つ以上有する共重合体（例えば、2，6-ジメチル-1，4-フェニレンオキシド単位と、2，3，6-トリメチル-1，4-フェニレンオキシド単位とを有するランダム共重合体など）、ベンゼンホルムアルデヒド樹脂（フェノール樹脂などのベンゼン環含有化合物のホルムアルデヒド縮合物）やアルキルベンゼンホルムアルデヒド樹脂に、クレゾール、p-tert-ブチルフェノールなどのアルキルフェノールを反応させて得られるアルキルフェノール変性ベンゼンホルムアルデヒド樹脂ブロックと、主体構造としてのポリフェニレンオキシドブロックとで構成された変性ポリフェニレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシド又はその共重合体にスチレン系重合体がグラフトしている変性グラフト共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンオキシド系樹脂は1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

（6）ビニル系樹脂

ビニル系樹脂としては、ビニル系単量体（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル；塩素含有ビニル単量体（例えば、塩化ビニル、クロロプレンなど）；フッ素含有ビニル単量体（例えば、フルオロエチレンなど）；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのビニルアミン類など）の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。

前記ビニル系樹脂の誘導体（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）も使用できる。これらのビニル系樹脂は1種で

又は2種以上組み合わせて使用できる。

(7) オレフィン系樹脂

オレフィン系樹脂には、オレフィン（エチレン、プロピレン、ブテンー1、ヘキセンー1、デセンー1、4-メチルブテンー1、4-メチルペンテンー1等の α -C₁₋₆オレフィン等）の単独又は共重合体、これらのオレフィンと共重合可能なモノマー〔不飽和カルボン酸又はそのエステル（（メタ）アクリル酸や、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸C₁₋₆アルキルエステル等）〕との共重合体等が含まれる。これらの共重合体には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が含まれる。

オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂〔例えば、低、中又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテンー1共重合体、エチレンープロピレンーブテンー1共重合体、エチレンー（4-メチルペンテンー1）共重合体など〕、ポリプロピレン系樹脂（例えば、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体、プロピレンーエチレンーブテンー1共重合体等のプロピレン含有80重量%以上のプロピレン系樹脂など）、ポリ（メチルペンテンー1）樹脂等が挙げられる。共重合体としては、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体又はそのアイオノマー、エチレンーアクリル酸エチル共重合体などのエチレンー（メタ）アクリレート共重合体等が例示できる。

これらのオレフィン系樹脂のうち、ポリエチレン系樹脂（例えば、ポリエチレンやエチレンーエチルアクリレート共重合体等）が好ましい。これらのオレフィン系重合体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(8) アクリル系樹脂

アクリル系樹脂には、例えば、(メタ)アクリル系単量体((メタ)アクリル酸又はそのエステルなど)の単独又は共重合体の他、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸メチル-スチレン共重合体などが含まれる。

5 (9) その他の樹脂

その他の樹脂としては、ポリアセタール樹脂、脂肪族ポリケトン系樹脂(ケトン樹脂); ポリスルホン(例えば、熱可塑性ポリスルホン、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4, 4'-ビスフェノールエーテルスルホンなど); ポリエーテルケトン; ポリ(エーテルエーテルケトン); ポリエーテルイミド; 熱可塑性ポリウレタン系樹脂(例えば、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物と、前記グリコール及び/又は前記ジアミンとの反応により得られる重合体、ポリテトラメチレングリコールなどのセグメントを有していてもよいポリウレタンエラストマーなど); 熱可塑性ポリイミド;
10 ポリオキシベンジレン; 熱可塑性エラストマーなどが例示できる。

これらの高分子化合物を、単独でまたは二種以上組合わせて使用してもよい。

好ましい熱可塑性樹脂としては、液晶ポリエステルであってもよいポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ
20 カーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられ、さらに好ましくは、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン系樹脂が挙げられ、特にポリエステル系樹脂(PBT系樹脂、PET系樹脂など)が好ましい。ポリエステル系樹脂とスチレン系樹脂とを併用してもよい。

25 上記の熱可塑性樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、樹脂の種類や用途に応じて適宜選択され、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。また、熱可塑性樹脂がポリエステル系樹脂の場合、数平均分子量は、例えば、 $5 \times$

$10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度であってもよい。

〔難燃剤及び安定助剤〕

本発明では、難燃剤を（Ａ）リン含有化合物と（Ｂ）芳香族樹脂
5 と（Ｃ）難燃助剤とで構成するとともに、（Ｄ）安定助剤と組み合わせることにより、幅広い熱可塑性樹脂に対して、その特性を低下させることなく、高い難燃性と耐加水分解安定性を付与できる。

（Ａ）リン含有化合物

リン含有化合物としては、有機リン化合物（モノマー型有機リン化
10 合物、ポリマー型有機リン化合物など）、無機リン化合物などが挙げられる。

前記有機リン化合物のうち、モノマー型有機リン化合物には、リン酸エステル、リン酸エステルアミド、ホスホニトリル化合物、有機ホスホン酸化合物（ホスホン酸エステルなど）、有機ホスフィン酸
15 化合物、ホスフィンオキシド（トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシドなど）などが含まれる。

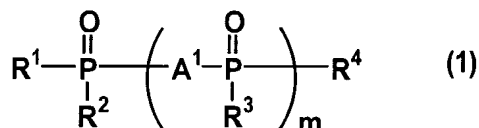
（リン酸エステル）

リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル〔リン酸トリメ
チル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリエチル
20 ロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリエチル、リン酸ペンタ
エリスリトール（例えば、Great Lakes Chemical社のNH-1197、特開2001-106889号公報に記載のビスクロリン酸エステルなど）などのリン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル；前記リン酸トリエチルに対応するリン酸ジC₁₋₁₀アルキル
25 アルキルエステル及びリン酸モノC₁₋₁₀アルキルエステルなど〕、芳香族リン酸エステル〔リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリ（イソプロピルフェニル）、リン酸ジフェニルエチルクレジルなどのリン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど〕、脂肪族－芳香族リン酸エステル

[リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチル、ポリフェノール（環状アルキレングリコールホスフェート）[レゾルシノールビス（ネオペンチレングリコールホスフェート）、ハイドロキノンビス（ネオペンチレングリコールホスフェート）、ビフェノールビス（ネオペンチレングリコールホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ネオペンチレングリコールホスフェート）など]、スピロ環状芳香族リン酸エステル（ジフェニルペンタエリスリトールジホスフェート、ジクレジルペンタエリスリトールジホスフェート、ジキシリルペンタエリスリトールジホスフェート等）など]などが挙げられる。

10 (リン酸エステルアミド)

リン酸エステルアミドとしては、リン酸エステル及びリン酸アミドの結合様式を含み、下記式（１）で表わされるリン酸エステルアミドなどが使用できる。



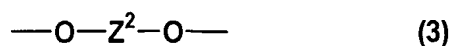
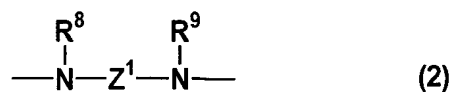
[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一又は異なって、 $-\text{OR}^5$ （ R^5 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい）又は $-\text{NR}^6\text{R}^7$ （ R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、これらの基は置換基を有していてもよく、 R^1 及び R^2 、 R^3 及び R^4 、並びに R^6 及び R^7 は互いに結合して環を形成していてもよい）を示し、 A^1 はジアミン残基又はアリーレンジオキシ基を示し、 m は $0 \sim 20$ の整数を示す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が同時に $-\text{OR}^5$ の場合、 A^1 はジアミン残基である]。

式（１）において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどの C_{1-20} アルキル基、好ましくは C_{1-12} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-6} アルキル基が挙げられる。シクロアルキル基

- としては、シクロヘキシルなどのC₅₋₂₀シクロアルキル基、好ましくはC₆₋₁₂シクロアルキル基などが挙げられる。R⁵～R⁷で表されるアリール基としては、フェニル、ナフチルなどのC₆₋₂₀アリール基、置換アリール基（メチルフェニル基、エチルフェニル基などの
- 5 アルキル置換アリール基、ヒドロキシフェニル基など）が挙げられる。また、R⁶及びR⁷は互いに結合して環（例えば、隣接する窒素原子をヘテロ原子とする4～10員の複素環など）を形成してもよい。なお、これらの基は、置換基（例えば、C₁₋₄アルキル基、特にC₁₋₃アルキル基；ヒドロキシル基など）を有していてもよい。
- 10 —OR⁵基としては、一価の有機基、例えば、フェニルオキシ、モノ、ジ又はトリC₁₋₄アルキルフェニルオキシ（例えば、トリルオキシ、キシリルオキシ、トリメチルフェニルオキシ、ジエチルフェニルオキシなど）などの置換基（C₁₋₃アルキル基など）を有していてもよいフェニルオキシ基が挙げられる。
- 15 —NR⁶R⁷基としては、1価アミノ基、例えば、メチルアミノ、ジブチルアミノなどのモノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基；シクロヘキシルアミノなどのモノ又はジC₄₋₁₂シクロアルキル置換アミノ基；フェニルアミノなどのモノ又はジC₆₋₂₀アリールアミノ基；メチルフェニルアミノなどのC₁₋₄アルキルC₆₋₂₀アリールアミノ基；ピ
- 20 ロリジノ、2-メチルピロリジノ、ピペリジノ、2-メチルピペリジノ（ピペコリノ）、3-メチルピペリジノ、4-メチルピペリジノ、ピペラジノなどの少なくとも1つの窒素原子をヘテロ原子とする4～10員（好ましくは5～8員）の複素環基などが挙げられる。
- また、互いに隣接するR¹及びR²、互いに隣接するR³及びR⁴は
- 25 、それぞれ互いに結合して環を形成し、例えば、アルキレンジオキシ基（例えば、メチレンジオキシ、ジメチレンジオキシ、トリメチレンジオキシ、2,2-ジメチル-1,3-トリメチレンジオキシ、2-エチル-2-メチル-1,3-トリメチレンジオキシ、2,2-ジエチル-1,3-トリメチレンジオキシなどのC₂₋₁₀アルキ

レンジオキシ)などを形成してもよい。

式(1)において、 A^1 は、下記式(2)又は(3)で表される2価基であってもよい。



(式中、 R^8 及び R^9 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基を示し、 R^8 及び R^9 は互いに結合して環を形成してもよい。 Z^1 はアルキレン基、シクロアルキレン基又は二価の芳香族性基を示す。 Z^2 は二価の芳香族性基を示す)。

R^8 及び R^9 で表されるアルキル基、シクロアルキル基としては、前記例示のアルキル基(メチル、エチルなどの C_{1-6} アルキル基など)、シクロアルキル基(シクロヘキシルなどの C_{4-10} シクロアルキル基など)が挙げられる。また、 R^8 及び R^9 は互いに結合して、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレンなどの C_{1-6} アルキレン基などを形成してもよい。

Z^1 で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレンなどの C_{1-6} アルキレン基、好ましくは C_{1-4} アルキレン基が挙げられ、シクロアルキレン基としては、シクロヘキシレンなどの C_{4-20} シクロアルキレン基、好ましくは C_{6-12} シクロアルキレン基が挙げられる。 Z^1 及び Z^2 で表される二価の芳香族性基としては、アリーレン基[例えば、フェニレン(1,3-又は1,4-フェニレン基)、ナフチレン基等の C_{6-20} アリーレン基など]、複数の前記アリーレン基を有する基[ビスフェノール残基(ビスフェノール類からヒドロキシル基が除かれた基)やビフェニレン基]等であってもよい。前記ビスフェノール残基のビスフェノール類としては、例えば、ビス(ヒドロキシジアリール)アルカン類[ビスフェノールA、ビスフェノールD、ビスフェノールAD、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン、ビスフェノールF、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン等のビス(ヒドロキシアリール) C₁₋₆アルカンなど]、ビス(C₁₋₄アルキル置換ヒドロキシアリール) アルカン [例えば、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンなど]、ビス(ヒドロキシジアリール) シクロアルカン類 [1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール) C₃₋₁₂シクロアルカンなど]、ビス(ヒドロキシアリール) カルボン酸 [例えば、ビス-4, 4-(ヒドロキシフェニル) ブタン酸などのビス(ヒドロキシアリール) C₂₋₆カルボン酸など]、ビス(ヒドロキシアリールアルキル) ベンゼン類 [1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル) ベンゼンなど]、ビス(ヒドロキシジアリール) スルホン類 [ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン等]、ビス(ヒドロキシアリール) エーテル類 [ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等]、ビス(ヒドロキシアリール) ケトン類 [4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等]、ビス(ヒドロキシアリール) スルフィド類 [ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド等]、ビス(ヒドロキシアリール) スルホキシド類 [ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホキシドなど]、ジヒドロキシジフェニル類 [4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビフェノール等]、ジ(ヒドロキシフェニル) チオエーテル [ビ

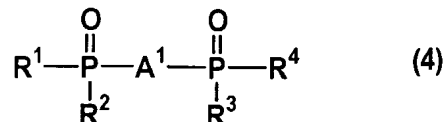
ス（４－ヒドロキシフェニル）チオエーテルなど]、テルペンジフェノール類〔例えば、１，４－ジ（ C_{1-4} アルキル置換ヒドロキシフェニル）－*p*－メンタンなど〕等が例示できる。

A^1 で表わされるジアミン残基としては、ジアミン〔例えば、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、*N,N*－ジメチルエチレンジアミンなどの C_{2-4} アルキレンジアミン；１，３－ピペラジン、１，４－ピペラジン、２－メチル－１，４－ピペラジンなどのピペラジン類；１，４－シクロヘキサレンジアミンなどの C_{4-8} シクロアルキルジアミン；フェニレンジアミン（例えば、１，４－フェニレンジアミンなど）；トルエンジアミン（例えば、２，４－ジアミノトルエン、３，５－ジエチル－２，４－ジアミノトルエンなど）；キシリレンジアミン（例えば、１，４－キシリレンジアミンなど）；ジアミノジフェニルメタン（例えば、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタンなど）；ジアミノジフェニルエーテル（例えば、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテルなど）；ジアミノジフェニルスルホン（例えば、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルスルホンなど）；ジアミノジフェニルスルフィド（例えば、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィドなど〕の残基が挙げられる。

また、 A^1 で表わされるアリーレンジオキシ基としては、ヒドロキノン残基、レゾルシノール残基などのフェニレンジオキシ基、ビスフェノール類（前記 Z^1 及び Z^2 の項で例示したビスフェノール類、例えば、ジヒドロキシジアリールアルカン類、ジヒドロキシジアリールエーテル類、ジヒドロキシジアリールスルフィド類及びジヒドロキシジアリールスルホン類など）の残基などが挙げられる。

好ましいリン酸エステルアミドには、式（１）において m が０又

は1、特にmが1である化合物が含まれる。mが1である化合物は、下記式(4)で表わされる。



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 及び A^1 は、前記と同じ)。

リン酸エステルアミドとしては、例えば、 C_{2-6} アルキレンジアミンジイルテトラアリールホスフェート(アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどであるピペラジンジイルテトラアリールホスフェート、エチレンジアミンジイルテトラ C_{6-10} アリールホスフェート、N, N'-ジメチルエチレンジアミンジイルテトラ C_{6-10} アリールホスフェートなど);置換基を有していてもよい C_{6-10} アリーレンジアミンジイルテトラ C_{6-10} アリールホスフェート(アリーレンがo-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレンなどであり、アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどであるフェニレンジアミンジイルテトラフェニルホスフェート、レゾルシノールトリフェニルホスフェートジフェニルアミド、ハイドロキノントリフェニルホスフェートジフェニルアミドなど);置換基を有していてもよい C_{8-12} アラルキレンジアミンジイルテトラ C_{6-10} アリールホスフェート(アラルキレンがo-キシリレン、m-キシリレン、p-キシリレンなどであり、アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどであるキシリレンジアミンジイルテトラアリールホスフェートなど);ビスフェノールAトリフェニルホスフェートジブチルアミドなどのビスフェノールホスフェートジ C_{1-6} アルキルアミド;ビスフェノールAトリフェニルホスフェートジフェニルアミドなどのビスフェノールホスフェート C_{6-10} アリールアミド;ジフェニルホスフェートジブチルアミドなどのジフェニルホスフェートジ C_{1-6} アルキルアミド;ジフェニルホスフェートメチルフェニルアミド、ジフェニルホスフェートジフェニルアミドなどのジフェニルホスフェートC

6-10 アリールアミド；アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどであるピペリジノジC₆₋₁₀アリールホスフェート及びピペコリノジC₆₋₁₀アリールホスフェートなどが挙げられる。これらのリン酸エステルアミドは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

- 5 前記リン酸エステルアミドの製造方法は、特に制限されないが、特開2002-226547号公報、特開2001-354684号公報、特開2000-327834号公報、特開2000-154277号公報、特開平10-175985号公報、J o r n a l
o f C h e m. S o c. C、3614(1971)、特開平8-
10 59888号公報、特開昭63-235363号公報、特開昭54-19919号公報などを参考に製造することができる。例えば、(1)オキシハロゲン化リンにフェノール類を反応させた後、アミン類を反応させる方法、(2)オキシハロゲン化リンにアミン類を反応させた後フェノール類を反応させる方法、(3)ジハロリン酸フェニル
15 ルエステルに、アミン類を反応させる方法、(4)ハロリン酸ジフェニルエステルに、アミン類を反応させる方法、(5)ジフェニルホスファイトにアミン類を反応させる方法等により、アミン触媒あるいは金属塩化物の存在下、得ることができる。

- 好ましいリン酸エステルアミドとして、前記特許公報に記載された化合物、高分子量の縮合リン酸エステルアミド類が挙げられる。
20 このようなリン酸エステルアミドとしては、例えば、N-(ジアリールオキシホスフィニル)置換アルキレンアミン類〔例えば、N, N'-ビス(ジフェノキシホスフィニル)ピペラジン、N, N'-ビス(ジトルイルオキシホスフィニル)ピペラジン、N, N'-ビス(ジキシリルオキシホスフィニル)ピペラジン、N, N'-ビス
25 (ジ又はトリメチルフェニルオキシホスフィニル)ピペラジンなど〕；ビス乃至テトラキス〔(ジアリールオキシホスフィニル)アミノ〕置換芳香族化合物類〔例えば、1, 3-又は1, 4-ビス[(ジフェノキシホスフィニル)アミノ]ベンゼン、1, 3-又は1, 4-

ビス [(ジトルイルオキシホスフィニル) アミノ] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ジキシリルオキシホスフィニル) アミノ] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ジ又はトリメチルフェニルオキシホスフィニル) アミノ] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス

5 [(ジフェノキシホスフィニル) アミノメチル] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ジトルイルオキシホスフィニル) アミノメチル] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ジキシリルオキシホスフィニル) アミノメチル] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ジトリメチルフェニルオキシホスフィニル) アミノメチル] ベン

10 ゼンなど]; N- (環状アルキレンジオキシホスフィニル) 置換アルキレンアミン類 [例えば、N, N'-ビス (ネオペンチレンジオキシホスフィニル) ピペラジンなど]; ビス乃至テトラキス [(環状アルキレンジオキシホスフィニル) アミノ] 置換芳香族化合物類 [例えば、1, 3-又は1, 4-ビス [(ネオペンチレンジオキシホスフィニル) アミノ] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ネオペンチレンジオキシホスフィニル) アミノメチル] ベンゼンなど]; N-

15 (環状アリーレンジオキシホスフィニル) 置換アルキレンアミン類 [例えば、N, N'-ビス (フェニレン-1, 2-ジオキシホスフィニル) ピペラジン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ビフェニレン-2, 2'-ジオキシホスフィニル) アミノメチル] ピペラジンなど

20]; ビス乃至テトラキス [(環状アリーレンジオキシホスフィニル) アミノ] 置換芳香族化合物類 [例えば、1, 3-又は1, 4-ビス [(フェニレン-1, 2-ジオキシホスフィニル) アミノ] ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ビフェニレン-2, 2'-ジオキシホスフィニル) アミノメチル] ベンゼンなど]; 3, 9-ビス (N-置換アミノ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホス

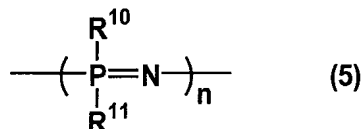
25 ファスピロ [5. 5] -ウンデカン-3, 9-ジオキシド類 [例えば、N-置換アミノ基が、ジアルキルアミノ基 (ジエチルアミノ基など)、環状アミノ基 (ピペリジノ基、ピペコリノ基、ジメチルピペ

リジノ基、モルホリノ基など)、アリールアミノ基(フェニルアミノ基など)、アルキルアリールアミノ基(メチルフェニルアミノ基など)などであるスピロ環状リン酸エステルアミド]などが含まれる。

リン酸エステルアミドは、商品名「リン酸エステルアミド系難燃
5 剤SPシリーズ(例えば、SP-601、SP-670、SP-703、SP-720など)」(四国化成工業(株)製)として入手できる。

(ホスホニトリル化合物)

ホスホニトリル化合物としては、下記式(5)で表される繰り返
10 し単位を有する化合物が使用できる。ホスホニトリル化合物は、直鎖状及び環状のいずれであってもよい。



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、置換オキシ基、置換アミノ基又はチオシアナト基を示し、 n は3以上の整数を示す)。

15 R^{10} 及び R^{11} で表されるアルキル基及びアリール基としては、前記式(1)の R^5 の項で例示したアルキル基(特に C_{1-4} アルキル基など)及びアリール基(特に C_{6-10} アリール基)が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などの C_{6-14} アリール- C_{1-6} アルキル基(特に、 C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基)な
20 どが挙げられる。置換オキシ基としては、メトキシ基などのアルコキシ基(C_{1-4} アルコキシ基など)、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基などのアリールオキシ基(アルキル基などの置換基を有していてもよい C_{6-10} アリールオキシ基など)、 C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルオキシ基などが挙げられる。置換アミノ基には
25 、前記アルキル基、アリール基などで置換されたアミノ基、特に二置換アミノ基(ジメチルアミノ基などのジ C_{1-4} アルキルアミノ基;

ジフェニルアミノ基などのジC₆₋₁₀アリールアミノ基；メチルフェニルアミノ基などのC₁₋₄アルキルC₆₋₁₀アリールアミノ基など）が含まれる。

また、前記のホスホニトリル化合物には、多価フェノール類〔ハ
5 イドロキノン、レゾルシノール、フロログリシンなどのポリヒドロキシフェノール類；ビフェノール、ビスフェノール類（ビスフェノールAなど）など〕で変性された分岐又は架橋誘導体（例えば、前記多価フェノールで変性されたフェノキシホスファゼンなど）なども含まれる。

10 nは、好ましくは3～100、さらに好ましくは3～50程度の整数であってもよく、特に環状の場合、3～30（例えば、3～20）、好ましくは3～10程度の整数であってもよい。

（有機ホスホン酸化合物）

有機ホスホン酸（亜リン酸）化合物としては、例えば、芳香族亜
15 リン酸エステル（アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどである亜リン酸トリC₆₋₂₀アリールエステルなど）、脂肪族亜リン酸エステル（アルキルが前記R⁵～R⁷の項で例示のアルキルなどである亜リン酸トリC₁₋₁₀アルキルエステル；前記亜リン酸トリアルキル
20 エステルに対応する亜リン酸ジ又はモノC₁₋₁₀アルキルエステルなど）、有機亜リン酸エステル〔例えば、アルキルが前記例示のアルキルであるC₁₋₆アルキルホスホン酸ジC₁₋₆アルキル（ペンタエリスリ
トールビス（メチルホスホネート）、ペンタエリスリトールビス（エチルホスホネート）、ペンタエリスリトールビス（プロピルホスホネート）、ペンタエリスリトールビス（ブチルホスホネート）などのス
25 ピロ環状アルキルホスホン酸エステル）、アルキルが前記例示のアルキルであり、アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどであるC₁₋₆アルキルホスホン酸ジC₆₋₁₀アリール及びC₁₋₆アルキルホスホン酸C₁₋₆アルキルC₆₋₁₀アリールなどのアルキルホスホン酸ジエステル；前記アルキルホスホン酸ジエステルに対応するC₆₋₁₀アリ

ールーホスホン酸ジエステル（ペンタエリスリトールビス（フェニ
 ルホスホネート）、ペンタエリスリトールビス（トリルホスホネート
 ）などのスピロ環状アリールホスホン酸エステルなど）； C_{6-10} アリ
 ールホスホン酸モノエステル（例えば、10-ヒドロキシー-9, 1
 5 0-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10
 -オキシドなど）；ホスホノカルボン酸エステル（メトキシカルボニ
 ルメチルホスホン酸ジメチルなどの前記アルキルホスホン酸ジエス
 テルに対応する C_{1-4} アルコキシカルボニルオキシ C_{1-4} アルキルホ
 スホン酸ジエステル）などのホスホノカルボン酸トリエステル] な
 10 どの各種ホスホン酸エステルが含まれる。また、アルキル又はアリ
 ール基で置換されていてもよい亜リン酸、亜リン酸モノエステル、
 又はホスホノカルボン酸（例えば、アルキルホスホン酸、アルキル
 ホスホン酸モノアルキルエステル、アルキルホスホン酸モノアリール
 エステル、アリールホスホン酸、アリールホスホン酸モノアルキ
 15 ルエステル、アリールホスホン酸モノアリールエステルなど）の金
 属塩（Ca, Mg, Zn, Ba, Al 塩など）なども含まれる。こ
 のような有機ホスホン酸金属塩の代表的な化合物に関しては、例え
 ば、特開昭63-22866号公報、特開平1-226891号公
 報、特開平4-234893号公報、特開平8-245659号公
 20 報、特開平9-272759号公報などを参照できる。

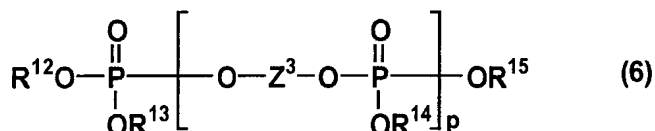
（有機ホスフィン酸化合物）

有機ホスフィン酸化合物には、アルキル基（ C_{1-4} アルキル基など
 ）又はアリール基（ C_{6-10} アリール基など）が置換（一置換又は二
 置換）していてもよいホスフィン酸エステル（ホスフィン酸メチル
 25 などのホスフィン酸 C_{1-6} アルキル、ホスフィン酸フェニルなどのホ
 スフィン酸 C_{6-10} アリール、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-1
 0-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10- C_{1-30} アル
 キル又は C_{6-20} アリール置換-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー
 10-ホスファフェナントレン-10-オキシドなどの環状ホスフ

イン酸エステルなど) などが含まれる。また、アルキル基又はアリール基が置換していてもよいホスフィン酸 [例えば、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、エチルブチルホスフィン酸、エタンビス (メチルホスフィン酸)、1-ヒドロキシジヒドロホスホールオキシド、1-ヒドロキシホスホランオキシドなど] の金属塩 (Ca、Mg、Zn、Ba、Al 塩など)、ホスフィニコカルボン酸エステル (例えば、3-メチルホスフィニコプロピオン酸エステル、3-フェニルホスフィニコプロピオン酸エステルなど)、及びその単独重合体や共重合体なども含まれる。

(ポリマー型有機リン化合物)

前記ポリマー型有機リン化合物としては、モノマー型有機リン化合物の縮合物を用いることができる。前記縮合物は、下記式 (6) で表される構造単位を有していてもよい。



(式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は置換基を有していてもよいアリール基を、 Z^3 は二価の芳香族性基を示す。pは1以上の整数を示す)。

式 (6) において、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ で示されるアリール基としては、前記式 (1) の $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ の項で例示した C_{6-20} アリール基及び置換アリール基が挙げられる。また、 Z^3 で表される二価の芳香族性基としては、前記 Z^1 及び Z^2 の項で例示した C_{6-20} アリーレン基、ビフェニレン基、ビスフェノール残基等が挙げられる。

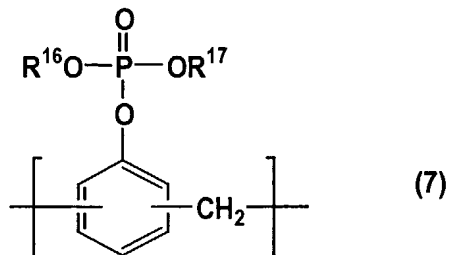
前記式 (6) で表される縮合物 (特に、縮合リン酸エステル) としては、例えば、レゾルシノールホスフェート類 [レゾルシノールビス (ジフェニルホスフェート) などのレゾルシノールとフェニルホスフェートとの縮合物、レゾルシノールビス (ジクレジルホスフェート) などのレゾルシノールとクレジルホスフェートとの縮合物

、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）などのレゾルシノールとキシレニルホスフェートとの縮合物等]、ハイドロキノンホスフェート類（ハイドロキノンとフェニルホスフェートとの縮合物、ハイドロキノンとクレジルホスフェートとの縮合物、ハイドロキノンとキシレニルホスフェートとの縮合物等）、ビフェノールホスフェート類（ビフェノールとフェニルホスフェートとの縮合物、ビフェノールとクレジルホスフェートとの縮合物、ビフェノールとキシレニルホスフェートとの縮合物等）、ビスフェノールホスフェート類（ビスフェノールAとフェニルホスフェートとの縮合物、ビスフェノールAとクレジルホスフェートとの縮合物、ビスフェノールAとキシレニルホスフェートとの縮合物等）などが挙げられる。

前記縮合物は、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物（レゾルシノールやハイドロキノン、ビスフェノール化合物等）とオキシハロゲン化リン（塩化ホスホリルなど）とを縮合させた後、ヒドロキシア
 15 リール化合物（フェノールやクレゾール、キシレノール、ナフトール等）等でエステル化することによって得ることができる。

式（6）において、pは1以上（例えば、1～100）、好ましくは1～50、さらに好ましくは1～30程度の整数である。

また、前記ポリマー型有機リン化合物は、ヒドロキシル基を有するポリマー（フェノール樹脂など）のリン酸エステルであってもよい。このようなポリマーのリン酸エステルとしては、例えば、下記
 20 式（7）で表される構造単位を有するポリマーが挙げられる。

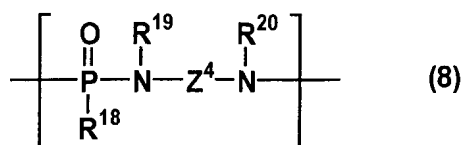


（式中、 R^{16} 及び R^{17} はアリール基を示す）。

前記アリール基としては、前記例示のアリール基（ C_{6-20} アリー

ル基、特にフェニル基）及び置換アリール基（アルキル置換アリール基）が挙げられる。

さらに、前記ポリマー型有機リン化合物には、ポリホスフィニコカルボン酸エステル、ポリホスホン酸アミドも含まれる。ポリホスホン酸アミドとしては、例えば、下記式（8）で表される構造単位を有するポリマーが例示できる。



（式中、 Z^4 はアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を示す。 R^{18} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、 R^{19} 及び R^{20} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。また、 R^{19} 及び R^{20} は、直結して環を形成してもよい）。

Z^4 で表されるアルキレン基及びアリーレン基としては、前記 Z^1 及び Z^2 の項で例示したアルキレン基及びアリーレン基の他、ビフェニル、ビスフェノール残基〔前記 Z^1 又は Z^2 の項で例示したビス（ヒドロキシアリール）アルカンの残基など〕が挙げられ、アラルキレン基にはこれらのアルキレン基とアリーレン基とが連結した基（特に C_{1-4} アルキレン- C_{6-10} アリーレン基など）が挙げられる。 R^{19} 及び R^{20} は、互いに結合して前記 R^8 及び R^9 の項で例示したアルキレン基を形成してもよい。

20 （無機リン化合物）

前記無機リン化合物には、例えば、赤リン、（ポリ）リン酸塩（リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等の非縮合又は縮合リン酸と無機塩基との塩など）などが含まれる。

赤リンは、難燃効果が高く、少量であっても樹脂に難燃性を付与できる。また、少量で効果が得られるため、樹脂の特性（例えば、機械的特性や電気的特性）を損なうことなく難燃化できる。赤リン

としては、通常、安定化処理を施した赤リン（安定化赤リン）が好ましく用いられる。特に、赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに微粒子化する方法で得られた赤リン、さらには、赤リンの表面が、樹脂（例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂）、金属、金属化合物（例えば、金属水酸化物、金属酸化物等）等により単独で又は2種以上組み合わせて被覆された赤リンなどが使用できる。

赤リンの表面を被覆する熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂等が挙げられ、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂等が挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等が挙げられ、金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化スズ等が挙げられる。

さらに、赤リンの表面を金属で被覆し安定化する方法としては、例えば、無電解メッキ法により、金属（鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、亜鉛、マンガン、スズ、チタン、ジルコニウムなど）又はこれらの合金で被覆する方法が挙げられる。その他の赤リン表面の被覆方法としては、金属塩（アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、銅、銀、鉄、ニッケルなどの塩）の溶液で赤リンを処理し、赤リンの表面に金属リン化合物を形成させて安定化する方法なども含まれる。

特に、赤リン表面に破砕面を形成させないで赤リンを微粒子化する方法を用い、金属成分（金属水酸化物や金属酸化物）の被膜と樹脂の皮膜とを組み合わせることで複数層で被覆処理、特に金属成分の被膜

- で被覆した上に樹脂被覆で多重に被覆処理してもよい。これらの安定化赤リンは、耐熱安定性、耐加水分解性に優れており、水分の存在下や高温下での分解反応によるホスフィンの生成が著しく少なく、本発明の樹脂組成物を製造する際、および成形品を製造する際の
- 5 安全上の観点から好ましい。

これらの安定化赤リンの調製は、特開平 5-229806 号公報、特開平 3-259956 号公報、特開平 2-209991 号公報、特開平 1-150309 号公報、特開昭 62-21704 号公報、特開昭 52-125489 号公報、EP 296501 A1 号公報

10 、EP 249723 A2 号公報などを参照できる。

赤リンとしては、通常、安定化赤リンを粉粒状で利用できる。安定化赤リンの粒子径としては、例えば、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 70 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である。

- 15 好ましいリン含有化合物としては、リン酸エステル（脂肪族リン酸エステル、芳香族リン酸エステル及び縮合リン酸エステル、特に縮合リン酸エステルなど）、リン酸エステルアミド、ホスホニトリル化合物、有機ホスホン酸化合物、有機ホスフィン酸化合物、無機リン化合物（（ポリ）リン酸塩など）などが挙げられ、特に、モノマー
- 20 型又はオリゴマー型リン酸エステル（例えば、オリゴマー型リン酸エステル）が好ましい。

（B）芳香族樹脂

- 芳香族樹脂には、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系
- 25 樹脂、芳香族ナイロン、芳香族エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、アラキル樹脂、芳香族ビニル樹脂が含まれる。ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリカーボネート系樹脂としては、前記熱可塑性樹脂の項で例示した樹脂と同様の樹脂を使用することができ、熱可塑性樹脂と芳香族樹脂とは、通常、異種の樹脂が使用される。

(ポリフェニレンスルフィド系樹脂)

ポリフェニレンスルフィド系樹脂（ポリフェニレンチオエーテル系樹脂）としては、ポリフェニレンスルフィド骨格—(A_r—S)—
—〔式中、A_rはフェニレン基を示す〕を有する単独重合体及び共
5 重合体が含まれる。フェニレン基（—A_r—）としては、例えば、
p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、置換フ
ェニレン基（例えば、C₁₋₅アルキル基などの置換基を有するアルキ
ルフェニレン基や、フェニル基などの置換基を有するアリールフェ
10 ニレン基）、p, p'-ジフェニレンスルホン基、p, p'-ビフェ
ニレン基、p, p'-ジフェニレンエーテル基、p, p'-ジフェ
ニレンカルボニル基等が例示できる。ポリフェニレンスルフィド系
樹脂は、このようなフェニレン基で構成されるフェニレンスルフィ
ド基のうち、同一の繰返し単位を用いたホモポリマーであってもよ
く、組成物の加工性の点から、異種繰返し単位を含むコポリマーで
15 あってもよい。

ホモポリマーとしては、p-フェニレンスルフィド基を繰返し単
位とする実質上線状のものが好ましく用いられる。コポリマーは、
前記フェニレンスルフィド基の中で相異なる2種以上を組み合わせ
て使用できる。これらのうち、コポリマーとしては、p-フェニレ
20 ンスルフィド基を主繰返し単位とし、m-フェニレンスルフィド基
を含む組み合わせが好ましく、耐熱性、成形性、機械的特性等の物
性上の点から、p-フェニレンスルフィド基を60モル%（好まし
くは70モル%）以上含む実質上線状のコポリマーが特に好ましい
。

25 ポリフェニレンスルフィド樹脂は、比較的低分子量の線状ポリマ
ーを酸化架橋又は熱架橋により熔融粘度を上昇させ、成形加工性を
改良したポリマーであってもよく、2官能性モノマーを主体とする
モノマーから縮重合によって得られる実質的に線状構造の高分子
量ポリマーであってもよい。得られる成形物の物性の点からは、縮重

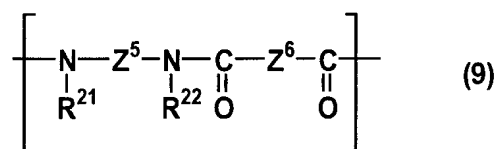
合によって得られる実質的に線状構造ポリマーの方が好ましい。又、ポリフェニレンスルフィド樹脂としては、前記のポリマーの他に、3個以上の官能基を有するモノマーを組み合わせて重合した分岐又は架橋ポリフェニレンスルフィド樹脂や、この樹脂を前記の線状
 5 ポリマーにブレンドした樹脂組成物も用いることができる。

ポリフェニレンスルフィド系樹脂としては、ポリフェニレンスルフィドやポリビフェニレンスルフィド(PBPS)の他、ポリフェニレンスルフィドケトン(PPSK)、ポリビフェニレンスルフィドスルホン(PPSS)等も使用できる。ポリフェニレンスルフィド
 10 系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

ポリフェニレンスルフィド系樹脂の数平均分子量は、例えば、300～30×10⁴程度、好ましくは400～10×10⁴程度、さらに好ましくは500～5×10⁴程度である。

(芳香族ナイロン)

15 難燃剤を構成する芳香族ナイロンとしては、前記熱可塑性樹脂のポリアミド樹脂とは異種の樹脂が使用される。このような樹脂としては、下記式(9)で表される単位を有する化合物などが使用できる。



(式中、Z⁵及びZ⁶は、同一又は異なって、脂肪族炭化水素基、脂
 20 環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選択され、かつ少なくとも一方が芳香族炭化水素基であり、R²¹及びR²²は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基及びアリール基から選択され、また、R²¹及びR²²は、直結して環を形成してもよい)。

このような芳香族ナイロンには、ジアミンとジカルボン酸とから
 25 誘導されるポリアミドであって、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、少なくとも一方の成分が芳香族化合物であるポリアミ

ド；芳香族アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミドが含まれる。芳香族ナイロンには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

- 5 ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノメシチレン、3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノトルエン、キシリレンジアミン（特に、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン）、ビス（2-アミノエチル）ベンゼン、ビフェニレンジアミン、ビフェニル骨格を有するジアミン（
10 例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-エチルビフェニル）、ジフェニルアルカン骨格を有するジアミン [例えば、ジアミノジフェニルメタン、ビス（4-アミノ-3-エチルフェニル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）メタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス（4-ア
15 ミノフェニル）プロパンなど]、ビス（4-アミノフェニル）ケトン、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、1, 4-ナフタレンジアミンなどの芳香族ジアミンおよびそれらのN-置換芳香族ジアミンが挙げられる。また、1, 3-シクロペンタレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘ
20 キシル）メタンなどの脂環式ジアミン；トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの脂肪族アミンおよびそれらのN-置換脂肪族ジアミンな
25 どを併用してもよい。これらのジアミンは単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。ジアミンとしては、芳香族ジアミン（特に、キシリレンジアミン、N, N'-ジアルキル置換キシリレンジアミン）を使用するのが好ましい。

ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸

、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸などのC₂₋₂₀脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（例えば、ダイマー酸）などが挙げられる。これらのジカルボン酸は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸（特に、アジピン酸などのC₆₋₂₀脂肪族ジカルボン酸）を使用するのが好ましい。

芳香族又は脂環族アミノカルボン酸としては、例えば、フェニルアラニン、チロシン、アントラニル酸、アミノ安息香酸などが例示される。アミノカルボン酸も単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

また、芳香族ナイロンとして、難燃剤としての特性を損わない範囲で、ラクタム及び／又は α , ω -アミノカルボン酸との縮合体を使用してもよい。ラクタムとしては、プロピオラクタム、ブチロラクタム、バレロラクタム、カプロラクタム（ ϵ -カプロラクタムなど）などのC₃₋₁₂ラクタムなど、 α , ω -アミノカルボン酸としては、7-アミノヘプタン酸、10-アミノデカン酸などが挙げられる。

その他の芳香族ナイロンの副成分として、一塩基酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、ニコチン酸など）、モノアミン類（例えば、エチルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミンなど）、二塩基酸類（例えば、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、シンコメロン酸など）、ジアミン類（例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、ラクタム類等から選択された少なくとも1種を粘度調整剤として使用できる。

芳香族ナイロンとしては、ジアミン成分が芳香族化合物であるポリアミド（例えば、ジアミン成分としてキシリレンジアミンを含むポリアミド又はコポリアミド）、好ましくは芳香族ジアミンと α , ω -C₂₋₁₂ジカルボン酸とから得られるポリアミド〔例えば、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（MXD 6）、スベリン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（PMD 6）、スベリン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、スベリン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と1, 3-フェニレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるコポリアミドなど〕などが挙げられる。特に好ましい芳香族ナイロンとしては、芳香族ジアミン（特に、キシリレンジアミン）と α , ω -C₂₋₁₂脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアミド（特に、MXD 6）が挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

これらの芳香族ナイロンは、例えば、特公昭44-22510号公報、特公昭47-51480号公報、特開昭57-200420号公報、特開昭58-111829号公報、特開昭62-283179号公報、工業化学雑誌74巻4号p.786(1971)、工業化学雑誌74巻10号p.2185(1971)、エンジニアリングプラスチック辞典p.74（技報堂出版、1998年）及びそれらに記載の参考文献を基に常圧直接法あるいは熔融重合法などにより調製される。

芳香族ナイロンの数平均分子量は、特に制限されず、例えば、3

00～10×10⁴、好ましくは500～5×10⁴程度の範囲から選択できる。

(ポリアリレート系樹脂)

ポリアリレート系樹脂には、下記式(9)



(式中、Arは芳香族基を示し、A²は芳香族、脂環族、又は脂肪族基を示す)

で表される構造単位を有する化合物が使用できる。

このようなポリアリレート系樹脂は、ポリエステル化反応として
 10 エステル交換法(例えば、アセテート法、フェニルエステル法など)、酸クロリド法、直接法、または重付加法などにより、熔融重合法、溶液重合法、または界面重合法などを使用して製造できる。

ポリアリレート系樹脂は、芳香族ポリオール成分とポリカルボン酸成分(芳香族ポリカルボン酸成分、脂肪族ポリカルボン酸成分、
 15 脂環式ポリカルボン酸成分など)との反応により得ることができる。ポリカルボン酸成分は、通常、少なくとも芳香族ポリカルボン酸成分を含む。

芳香族ポリオール(モノマー)としては、通常、単環式芳香族ジオール、多環式芳香族ジオールなどのジオール、又はそれらの反応
 20 性誘導体[例えば、芳香族ポリオールの塩(ナトリウム塩、カリウム塩など)、芳香族ポリオールのエステル(酢酸エステルなど)、シリル保護された芳香族ポリオール(トリメチルシリル化体など)など]が用いられる。

単環式芳香族ジオールとしては、例えば、ベンゼンジオール(レ
 25 ゴルシノール、ハイドロキノン、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコールなど)、ナフタレンジオールなどの炭素数6～20程度の芳香族環ジオールが挙げられる。

多環式芳香族ジオールとしては、ビス(ヒドロキシアリール)類(ビスフェノール類)、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル

- 、2, 2'-ビフェノール、前記 Z^1 及び Z^2 の項で例示のジヒドロキシジアリールアルカン類の他、ビスフェノールFなどのビス（ヒドロキシアリール） C_{1-6} アルカンなど；ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンの他、ビス（ヒドロキシアリール） C_{3-12} シクロアルカンなど〕；ビス（ヒドロキシアリール）カルボン酸〔例えば、ビス-4, 4-（ヒドロキシフェニル）ブタン酸などのビス（ヒドロキシアリール） C_{2-6} カルボン酸など〕などが挙げられる。また、その他の多環式芳香族ジオールには、ビス（ヒドロキシアリール）骨格を有する化合物、例えば、前記 Z^1 及び Z^2 の項で例示のジ（ヒドロキシフェニル）エーテル、ジ（ヒドロキシフェニル）ケトン、ジ（ヒドロキシフェニル）スルホキシドの他、ジ（ヒドロキシフェニル）チオエーテル、ビス（ C_{1-4} アルキル置換ヒドロキシフェニル）アルカン〔例えば、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど〕、テルペンジフェノール類（例えば、1, 4-ジ（ C_{1-4} アルキル置換ヒドロキシフェニル）-p-メンタンなど）なども含まれる。
- 20 これら芳香族ポリオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

好ましい芳香族ポリオールには、ベンゼンジオール類、ビスフェノール類、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス（ヒドロキシアリール） C_{1-6} アルカン（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADなど）、ビフェノールなどが含まれる。

なお、前記芳香族ポリオールは、脂肪族又は脂環式ポリオールと併用してもよい。脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘ

キサンジオール、ネオペンチルグリコールなどの C_{1-10} 脂肪族ポリオールが挙げられる。また、前記脂肪族ポリオールには、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの C_{3-10} 脂肪族環を有する脂肪族ポリオールも含まれる。脂環式ポリオールとしてはシクロヘキサジオールなどの C_{3-10} 脂環式ポリオールが挙げられる。

芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸、多環式芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸、又はそれらの反応性誘導体〔例えば、芳香族ポリカルボン酸ハライド（芳香族ポリカルボン酸クロライドなど）、芳香族ポリカルボン酸エステル（アルキルエステル、アリールエステルなど）、芳香族ポリカルボン酸無水物など〕が挙げられる。

単環式芳香族環ジカルボン酸には、例えば、前記芳香族ナイロンの項で例示の芳香族カルボン酸（ベンゼンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの炭素数 8 ～ 20 程度のアリールジカルボン酸）が挙げられる。なお、前記ベンゼンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸（特に、ベンゼンジカルボン酸）には、1 又は 2 個の C_{1-4} アルキル基が置換していてもよい。

多環式芳香族ジカルボン酸としては、ビス（アリールカルボン酸）類、例えば、ビフェニルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）メタンなどのビス（カルボキシアリール） C_{1-6} アルカン；ビス（カルボキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（カルボキシアリール） C_{3-12} シクロアルカン；ビス（カルボキシフェニル）ケトンなどのビス（カルボキシアリール）ケトン；ビス（カルボキシフェニル）スルホキシドなどのビス（カルボキシアリール）スルホキシド；ビス（カルボキシフェニル）エーテルなどのビス（カルボキシアリール）エーテル；ビス（カルボキシフェニル）チオエーテルなどのビス（カルボキシアリール）チオエーテルなどが挙げられる。

好ましい芳香族ポリカルボン酸成分には、単環式芳香族ジカルボ

ン酸（特に、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸）、ビス（カルボキシアリール） C_{1-6} アルカンなどが含まれる。

脂肪族ポリカルボン酸（モノマー）としては、前記芳香族ナイロンの項で例示した脂肪族ジカルボン酸（特に C_{2-20} 脂肪族ジカルボン酸）が挙げられ、ジカルボキシメチルシクロヘキサンなどの C_{3-10} 脂肪族環を有するジカルボン酸であってもよい。脂環式ポリカルボン酸としては、前記芳香族ナイロンの項で例示した脂環式ジカルボン酸（特に C_{3-20} 脂環式ジカルボン酸）が含まれる。

10 好ましいポリアリレート系樹脂には、芳香族ポリオールがビスフェノール類であるポリアリレート樹脂、例えば、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなど）とベンゼンジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸など）とのポリエステル、ビスフェノール類とビス（アリールカルボン酸）
15 類〔例えば、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール） C_{1-4} アルカン〕とのポリエステルなどが挙げられる。これらポリアリレート系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

20 また、ポリアリレート系樹脂は、芳香族ジオール及び芳香族ジカルボン酸に加えて、必要に応じて、芳香族トリオール、芳香族テトラオール〔例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタンなど〕、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸などを併用してもよい。

25 また、ポリアリレート系樹脂の末端は、アルコール類、カルボン酸類など（特に、一価のアルコール類、一価のカルボン酸類など）で封鎖（結合）してもよい。ポリアリレート系樹脂の末端を封鎖する一価のアルコール類としては、例えば、一価のアリールアルコール類（ C_{1-10} アルキル基及び／又は C_{6-10} アリール基が置換していて

- もよい一価のフェノール類、例えば、フェノール、*o*、*m*、又は *p* 位に 1～2 個のメチル基などの C_{1-4} アルキル基を有するアルキルフェノール；*o*、*m*、又は *p* 位にフェニル、ベンジル、クミル基などを有するアリールフェノールなど)、一価のアルキルアルコール類
- 5 (メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ステアリルアルコールなどの C_{1-20} アルキルモノアルコール類)、一価のアラルキルアルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの C_{7-20} アラルキルモノアルコール類)などが含まれる。
- 10 ポリアリレート系樹脂の末端を封鎖(結合)する一価のカルボン酸類としては、一価の脂肪族カルボン酸(酢酸、プロピオン酸、オクタン酸などの C_{1-20} 脂肪族モノカルボン酸)、一価の脂環式カルボン酸(シクロヘキサンカルボン酸などの C_{4-20} 脂環式モノカルボン酸)、一価の芳香族カルボン酸(安息香酸、トルイル酸、*o*、*m*、又は
- 15 *p*-*tert*-ブチル安息香酸、*p*-メトキシフェニル酢酸等の C_{7-20} 芳香族モノカルボン酸)などが含まれる。また、前記カルボン酸類は、フェニル酢酸などの芳香族基が置換した一価の脂肪族カルボン酸(特に、 C_{6-20} 芳香族基が置換した C_{1-10} 脂肪族モノカルボン酸)であってもよい。
- 20 また、ポリアリレート系樹脂は、ポリアリレート系樹脂以外の樹脂、例えば、ポリアミドなどとポリマーアロイを構成してもよい。前記ポリマーアロイは、単純混合物のみならずエステル交換反応させたポリマーアロイあるいは相溶化剤を含んだポリマーアロイも含まれる。
- 25 ポリアリレート系樹脂の数平均分子量は、例えば、 $300 \sim 30 \times 10^4$ 程度、好ましくは $500 \sim 10 \times 10^4$ 程度、さらに好ましくは $500 \sim 5 \times 10^4$ 程度である。
- (芳香族エポキシ樹脂)
- 芳香族エポキシ樹脂には、エーテル系エポキシ樹脂(例えば、ビ

スフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂など)、芳香族アミン成分を用いたアミン系エポキシ樹脂などが含まれる。

ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するビスフェノールは、前記ビス(ヒドロキシアリール)類に同じである。好ましいビスフェ

5 ノール型エポキシ樹脂としては、ビス(ヒドロキシアリール) C_{1-6} アルカン、特にビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなどのグリシジルエーテルが挙げられる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂には、分子量の大きな前記ビスフェノールグリシジルエーテル(すなわち、フェノキシ樹脂)も含まれる。

10 ノボラック型エポキシ樹脂を構成するノボラック樹脂としては、芳香族環にアルキル基(例えば、 C_{1-20} アルキル基、好ましくはメチル基、エチル基などの C_{1-4} アルキル基)が置換していてもよいノボラック樹脂(例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂など)を挙げることができる。好ましいノボラック型
15 エポキシ樹脂には、 C_{1-2} アルキル基が置換していてもよいノボラック樹脂のグリシジルエーテルが含まれる。

アミン系エポキシ樹脂を構成する芳香族アミン成分には、単環式芳香族アミン(アニリン、トルイジンなど)、単環式芳香族ジアミン(ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなど)、単環式芳香族アミ
20 ノアルコール(アミノヒドロキシベンゼンなど)、多環式芳香族性ジアミン(ジアミノジフェニルメタンなど)、多環式芳香族性アミンなどが挙げられる。

芳香族エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、200~50,000程度、好ましくは300~10,000程度、さらに好ましくは400~6,000程度(例えば、400~5,000程度)
25 である。また、フェノキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、500~50,000程度、好ましくは1,000~40,000程度、さらに好ましくは3,000~35,000程度である。

芳香族エポキシ樹脂は、アミン系硬化剤(例えば、エチレンジア

ミンなどの脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族アミンなど)、ポリアミノアミド系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤などの硬化剤により硬化して用いてもよい。

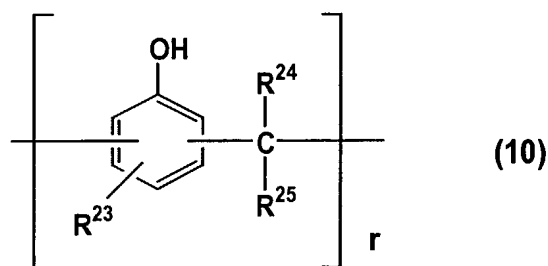
これらの樹脂成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる
5。

(ヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を有する樹脂)

ヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を有する樹脂としては、前記芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂が挙げられる。これらの樹脂のうち、芳香族環を主鎖に有する樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、アラルキル樹脂が例示でき、芳香族環を側鎖に有する樹脂としては、芳香族ビニル樹脂が例示できる。

(1) ノボラック樹脂

15 ノボラック樹脂は、下記式(10)で表される繰り返し単位を有している。



(式中、 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{25}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、 r は1以上の整数を示す)。

アルキル基及びアリール基としては、前記 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ の項で例示した C_{1-20} アルキル基(特に、 C_{1-12} アルキル基)、 C_{6-20} アリール基及び置換アリール基(特に C_{1-4} アルキル置換アリール基)が挙げられる。
20

ノボラック樹脂(特に、ランダムノボラック樹脂)は、一般に、フェノール類と、アルデヒド類との反応により得られる。フェノー

ル類としては、例えば、フェノール、p-又はm-クレゾール、3, 5-キシレノール、アルキルフェノール（例えば、t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、ノニルフェノールなどのC₁-₂₀アルキルフェノール）、アリールフェノール（例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール）などが挙げられる。これらのフェノール類は、1種で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、トリオキサン、パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドの縮合体も使用できる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者/後者 = 1/0.5 ~ 1/1（モル比）程度である。

フェノール類とアルデヒド類との縮合反応は、通常、酸触媒の存在下で行われる。酸触媒としては、例えば、無機触媒（例えば、塩酸、硫酸、リン酸など）、有機触媒（p-トルエンスルホン酸、シュウ酸など）などが挙げられる。

特に、1~2核体が低減されたフェノールノボラック樹脂が好ましく用いられる。このようなフェノールノボラック樹脂としては、例えば、商品名「スミライトレジンPR-53647」、「スミライトレジンPR-NMD-100シリーズ」、「スミライトレジンPR-NMD-200シリーズ」として住友デュレス（株）を入手できる。

また、ノボラック樹脂として、オルソ/パラ比が1以上のハイオルソノボラック樹脂を使用してもよい。

なお、前述のフェノール類と、ジオキシベンゼン類、ナフトール類、ビスフェノール類（例えば、前記Z¹及びZ²の項で例示のビスフェノール類）、アルキルベンゼン類（例えば、トルエン、エチルベ

- ンゼン、キシレン、メシチレンなど)、アニリン類、フルフラール類、尿素類やトリアジン類(例えば、尿素、シアヌル酸、イソシアヌル酸、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど)、テルペン類、カシューナット類、ロジン類などの共縮合成分との共縮合体も使用できる。特に、トリアジン類で変性されたアミノトリアジンノボラックは好ましい共縮合体である。このようなアミノトリアジンノボラックはフェノール類、トリアジン類、及びホルアルデヒド類を、塩基性触媒(アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなど)及び/又は酸性触媒(シュウ酸など)の存在下又は非存在下で共縮合する方法[例えば、D I C T e c h n i c a l R e v i e w N o . 3 , p 4 7 (1 9 9 7)、特開平8-253557号公報、特開平10-279657号公報など]により得られる。アミノトリアジンノボラックは、商品名「フェノライト」として大日本インキ化学工業(株)から入手できる。
- また、ノボラック樹脂(ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂)のフェノール性水酸基の一部又は全部が、リン化合物(例えば、リン酸、亜リン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸などのリン酸類、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステル(特に、脂肪族エステル)など)、及びホウ素化合物(例えば、ホウ酸、有機ボロン酸、有機ボリン酸などのホウ酸類、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど)から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性ノボラック樹脂(例えば、リン酸変性ノボラック樹脂、ホウ酸変性ノボラック樹脂など)も使用できる。ノボラック樹脂の水酸基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして変性されている。

さらに、ノボラック樹脂(ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂)のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部が、金属イオン、シリル基もしくは有機基(アルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基など)で変性(又は置換)された変性ノボ

ラック樹脂も使用できる。

好ましいノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂（例えば、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、*p*-オ
5 クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂）、およびこれらの共縮合体（アミノトリアジンノボラック樹脂）、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $300 \sim 1 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $300 \sim 8000$ （特に、 $300 \sim 5000$ ）程度の範囲から選択できる。

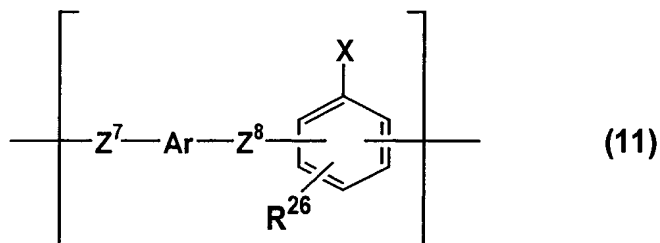
(2) アラルキル樹脂

アラルキル樹脂は、下記式（１１）で表される構造単位を有して

$$\left[\text{---Z}^7\text{---Ar---Z}^8\text{---} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{---} \right] \quad (11)$$

(2) アラルキル樹脂

アラルキル樹脂は、下記式（１１）で表される構造単位を有して



(式中、A_rは芳香族基を示し、Z⁷及びZ⁸は同一又は異なってアルキレン基を示し、R²⁶は水素原子又はアルキル基を示す。Xはヒドロキシル基、アミノ基、又はN-置換アミノ基を示す)。

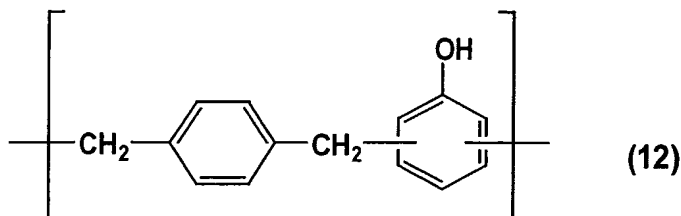
Arで示される芳香族基としては、炭素数6～20の芳香族基、
20 例えば、フェニレン基（o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-
フェニレン基など）、ナフチレン基など、好ましくはフェニレン基
（特に、p-フェニレン基）を挙げることができる。

Z⁷及びZ⁸で示されるアルキレン基としては、前記Z¹及びZ²の項で例示したアルキレン基(C₁₋₄アルキレン基、特にC₁₋₂アルキレ

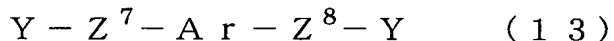
ン基)が挙げられる。R²⁶で示されるアルキル基としては、前記R⁵～R⁷の項で例示したC₁₋₂₀アルキル基(特にC₁₋₄アルキル基)が挙げられる。

Xで示されるN-置換アミノ基には、モノ又はジC₁₋₄アルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が含まれる。

アラルキル樹脂としては、Xがヒドロキシル基であるフェノールアラルキル樹脂を用いる場合が多い。好ましいフェノールアラルキル樹脂には、Z⁷及びZ⁸がメチレン基、Arがフェニレン基、R²⁶が水素原子であり、下記式(12)で表されるp-キシレン置換フェノールを繰り返し単位として有する樹脂が含まれる。



アラルキル樹脂は、一般に、下記式(13)で表される化合物とフェノール類又はアニリン類との反応により得ることができる。フェノール類を用いるとフェノールアラルキル樹脂が、アニリン類を用いるとアニリンアラルキル樹脂を得ることができる。



(式中、Yはアルコキシ基、アシルオキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を示す。Ar、Z⁷及びZ⁸は前記に同じ)。

式(14)において、Yで示されるアルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基が含まれる。アシルオキシ基にはアセトキシ基などの炭素数が2～5程度のアシルオキシ基が含まれる。また、ハロゲン原子には、塩素、酸素、ヨウ素などが含まれる。

上記式(13)で表される化合物としては、例えば、キシリレングリコールC₁₋₄アルキルエーテル(p-キシリレングリコールジメ

チルエーテル、p-キシリレンジエチルエーテルなど)
などのアラルキルエーテル類、p-キシリレン- α , α' -ジアセ
テートなどのアシルオキシアラルキル類、p-キシリレン- α , α'
5 α' -ジクロライド、p-キシリレン- α , α' -ジブロマイドな
どのアラルキルハライド類が挙げられる。

フェノール類としては、例えば、前記ノボラック樹脂の項で例示
のフェノール又はアルキルフェノールが挙げられる。これらフェノ
ール類は、1種で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

10 アニリン類としては、例えば、アニリン、アルキルアニリン（例
えば、トリイジン、キシリジン、オクチルアニリン、ノニルアニリ
ンなどのC₁₋₂₀アルキルアニリン）、及びN-アルキルアニリン（例
えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリンなど
のN-C₁₋₄アルキルアニリン）が挙げられる。これらアニリン類は
15 、1種で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

前記式(13)で表される化合物と、フェノール類又はアニリン
類との割合は、例えば、前者/後者=1/1~1/3（モル比）程
度、好ましくは1/1~1/2.5（モル比）程度である。

式(13)で表される化合物とフェノール類又はアニリン類との
20 反応は、触媒の存在下で行ってもよく、触媒の非存在下で行っても
よい。例えば、式(13)で表される化合物としてアラルキルエー
テル類を用いた場合、触媒の存在下で反応でき、アラルキルハライ
ド類を用いた場合、触媒の非存在下で反応できる。触媒としては、
例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化スズ、塩化アルミニウ
25 ムなどのフリーデルクラフツ触媒が挙げられる。

また、前記反応は溶媒の存在下、又は非存在下で行うことができ
る。反応温度は、例えば、50~250℃程度、好ましくは100
~230℃程度である。なお、反応体としてアラルキルハライド類
を用いた場合、反応温度は上記温度より低くてもよく、例えば、5

0～150℃程度、特に70～130℃程度であってもよい。

なお、前記反応において、フェノール類及び／又はアニリン類に加えて、アルデヒド類（前記ノボラック樹脂の項で例示のアルデヒドの他、ベンズアルデヒドなど）、オキシ安息香酸類（例えば、p-オキシ安息香酸；p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチルなどのp-オキシ安息香酸アルキルエステルなど）、オキシベンゼン類（ジオキシベンゼン、トリオキシベンゼンなど）、ナフトール類（例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシナフトエ酸アルキルエステルなど）、ビスフェノール類（前記Z¹及びZ²で例示のビスフェノール類の他、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールスルホンなど）、アニリン類、フルフラール類、前記ノボラック樹脂の項で共重成分として例示したアルキルベンゼン類及び尿素類などの共縮成分を併用してもよい。

また、アラルキル樹脂としては、Xで示されるヒドロキシル基又はアミノ基の少なくとも一部が、前記ノボラック樹脂の項で例示したリン化合物及びホウ素化合物から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性アラルキル樹脂（例えば、リン酸変性フェノールアラルキル樹脂、リン酸変性アニリンアラルキル樹脂、ホウ酸変性フェノールアラルキル樹脂、ホウ酸変性アニリンアラルキル樹脂など）も使用できる。アラルキル樹脂のヒドロキシル基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして、アミノ基は、通常、リン酸アミド又はホウ酸アミドとして変性されている。

このようにして得られたアラルキル樹脂の軟化点は、例えば、40～160℃程度、好ましくは50～150℃程度、さらに好ましくは55～140℃程度である。尚、他のアラルキル樹脂として、特開2000-351822号公報記載のアラルキル樹脂が使用できる。

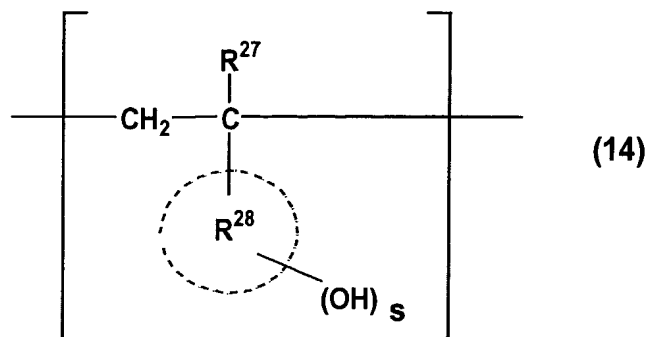
また、アラルキル樹脂は必要に応じて硬化又は変性してもよい。硬化又は変性は、通常、ポリアミン（ヘキサメチレンテトラミンなど）によるメチレン架橋、エポキシ化合物（エピクロルヒドリンなど）によるエポキシ変性などの慣用の方法により行うことができる

5。

さらに、アラルキル樹脂は、必要に応じてエラストマー変性されていてもよい。エラストマー変性は、合成ゴム、ポリオレフィン（ポリイソブチレン、ポリエチレンなど）などのエラストマーにより化学的に行うことができる。

10 (3) 芳香族ビニル樹脂

芳香族ビニル樹脂としては、例えば、下記式（14）で表される構造単位を有する樹脂が使用できる。



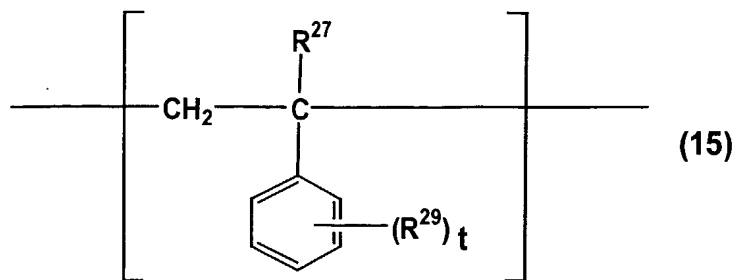
（式中、 R^{27} は水素原子又は C_{1-3} アルキル基、 R^{28} は芳香族環を示し、 s は1～3の整数である）。

15 式（14）において、好ましい C_{1-3} アルキル基としては、メチル基が挙げられる。また、芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン環などの C_{6-20} 芳香族環が挙げられる。なお、芳香族環は、置換基（例えば、ヒドロキシル基；前記 $R^5 \sim R^7$ の項で例示のアルキル基；前記Yの項で例示のアルコキシ基など）を有していても

20 よい。

式（14）において、ヒドロキシル基の水素原子は、金属イオン、シリル基もしくはアルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などの有機基（保護基）で保護されていてもよい。

このような誘導体から得られる樹脂は、例えば、下記式（15）に示される構造単位を有する。



〔式中、 R^{27} は前記に同じ。 R^{29} は $-OH$ 、 $-OSi(R^{30})_3$ 及び $-OM$ （ M は金属カチオン、 OR^{30} 及び $OCOR^{30}$ であり、 R^{30} は1～5個の炭素原子を有するアルキル基、又はアリール基である）からなる群より選ばれる基である。また、 t は1～3の整数である〕。

前記式において、 M は一価のアルカリ金属カチオン（ナトリウム、リチウム、カリウムなど）、又は二価のアルカリ土類金属カチオン（マグネシウム、カルシウムなど）もしくは遷移金属カチオンのいずれかであってもよい。

前記式の置換基 R^{29} は、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれか一つに位置していればよい。さらに、置換基 R^{29} に加えて、ペンダント芳香族環は C_{1-4} のアルキル基で置換されていてもよい。

芳香族ビニル系樹脂には、前記構造単位（14）に対応するヒドロキシル基を有する芳香族ビニルモノマーの単独又は共重合体、または他の共重合性モノマーとの共重合体などが含まれる。

芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルフェノール、ジヒドロキシスチレン、ビニルナフトールなどのヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマーなどが含まれる。これらの芳香族ビニルモノマーは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

他の共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル系モノマー〔（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル（例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルなどの（メタ

）アクリル酸 C_{1-18} アルキルエステル、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチルなどのヒドロキシル基含有単量体、（メタ）アクリル酸グリシジルなど）、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなど]、スチレン系モノマー（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタリン、ビニルシクロヘキサンなど）、重合性多価カルボン酸（フマル酸、マレイン酸など）、マレイミド系モノマー（マレイミド、N-アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど）、ジエン系モノマー（イソプレン、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなど）、ビニル系モノマー（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールなどの窒素含有ビニルモノマーなど）などが挙げられる。これらの共重合性モノマーは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

ビニルモノマーと共重合性モノマーとの割合は、例えば、10/90～100/0（重量%）、好ましくは30/70～100/0（重量%）、さらに好ましくは50/50～100/0（重量%）程度である。

好ましい芳香族ビニル樹脂は、ビニルフェノール単独重合体（ポリヒドロキシスチレン）、特にp-ビニルフェノール単独重合体である。

芳香族ビニル樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300～ 50×10^4 、好ましくは400～ 30×10^4 、さらに好ましくは500～ 5×10^4 程度の範囲から選択できる。

これらの芳香族樹脂のうち、ポリフェニレンスルフィド系樹脂又はポリフェニレンオキシド系樹脂が好ましい。

（C）難燃助剤

本発明の難燃助剤には、窒素含有化合物（C 1）及び無機酸の金属塩（C 2）が含まれる。

（C 1）窒素含有化合物

難燃助剤として用いられる窒素含有化合物としては、（a）アミノ基を有する窒素含有環状化合物、（b）アミノ基を有する窒素含有環状化合物と酸素酸との塩、（c）アミノ基を有する窒素含有環状化合物と有機リン酸との塩、（d）アミノ基を有する窒素含有環状化合物とヒドロキシル基を有する窒素含有環状化合物との塩、（e）ポリリン酸アミド、（f）環状尿素化合物等が挙げられる。

10 （a）アミノ基を有する窒素含有環状化合物

アミノ基を有する窒素含有環状化合物には、少なくとも1つのアミノ基と、少なくとも1つの窒素原子を環のヘテロ原子として有するヘテロ環状化合物が含まれ、ヘテロ環は、窒素以外にイオウ、酸素などの他のヘテロ原子を有していてもよい。このような窒素含有ヘテロ環には、イミダゾール、チアジアゾール、チアジアゾリン、フラザン、トリアゾール、チアジアジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、プリンなどの複数の窒素原子を環の構成原子として有する5又は6員不飽和窒素含有ヘテロ環などが含まれる。このような窒素含有環のうち、複数の窒素原子を環の構成原子として有する5又は6員不飽和窒素含有環が好ましく、特に、トリアゾール及びトリアジンが好ましい。

トリアゾール化合物としては、1，2，3-トリアゾール類（1H-1，2，3-トリアゾール類；2H-1，2，3-トリアゾール類など）、及び1，2，4-トリアゾール類（グアナゾールなどの1H-1，2，4-トリアゾール類；グアナジンなどの4H-1，2，4-トリアゾール類など）が例示でき、アミノ基はトリアゾール環の適当な部位（窒素原子及び炭素原子、特に炭素原子）に置換していてもよい。アミノ基の個数は、特に制限されず、1～3個、特に1～2個程度である。

トリアジン化合物としては、1, 3, 5-トリアジン類 [メラミン、置換メラミン (2-メチルメラミンなどのアルキルメラミン、グアニルメラミンなど)、メラミン縮合物 (メラム、メレム、メロンなど)、メラミンの共縮合樹脂 (メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、
5 フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂など) などのメラミン又はその誘導体; アンメリン、アンメリドなどのシアヌール酸アミド類; グアニミン、メチルグアニミン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、サクシノグアニミン、CTU-グアニミンなどのグアニミン又はその誘導体など]、アミノ基含有1, 2, 3-トリアジン類 (5-位、
10 4, 5-位、4, 5, 6-位などにアミノ基が置換した1, 2, 3-トリアジン、4-アミノ-ベンゾ-1, 2, 3-トリアジンなど)、アミノ基含有1, 2, 4-トリアジン類 (3-位、5-位、3, 5-位などにアミノ基が置換した1, 2, 4-トリアジンなど) などの各種アミノトリアジン類が挙げられる。アミノ基は、トリアジン環の適当な部位 (窒素原子及び炭素原子、特に炭素原子) に置換していてもよい。アミノ基の個数は特に制限されず、1~4個、特に1~3個 (例えば、1~2個) 程度である。

これらのうち、アミノ基含有トリアジン化合物、特にアミノ基含有
20 1, 3, 5-トリアジン類が好ましい。

(b) アミノ基を有する窒素含有環状化合物と酸素酸との塩

アミノ基を有する窒素含有環状化合物としては、前記(a)と同様の窒素含有環状化合物が使用できる。

アミノ基を有する窒素含有環状化合物は、環を構成する窒素原子
25 部位 (イミノ基) で酸素酸と塩を形成してもよいが、通常、環に置換した少なくとも1つのアミノ基と酸素酸とで塩を形成するのが好ましい。複数のアミノ基を有する場合、全てのアミノ基が酸素酸と塩を形成していてもよい。また、複数の同種又は異種の窒素含有化合物 (前記窒素含有環状化合物や他のアミノ基含有窒素含有化合物

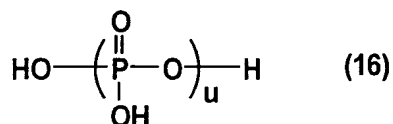
）が１つのポリ酸と塩を形成して、ポリ酸の複塩を形成してもよい。

（酸素酸）

酸素酸には、硝酸、塩素酸（過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸など）、リン酸、硫酸、スルホン酸、ホウ酸、クロム酸、アンチモン酸、モリブデン酸、タングステン酸などが含まれる。好ましい酸素酸には、リン酸（ポリリン酸）、硫酸、スルホン酸、ホウ酸が含まれる。

（１）アミノ基を有する窒素含有環状化合物のリン酸塩

リン酸には、ペルオクソリン酸、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸（ホスホン酸）、次亜リン酸（ホスフィン酸）などの非縮合リン酸；ポリメタリン酸（ HPO_3 ）_q（式中、qは、２以上の整数を示す）、次リン酸、無水リン酸（五酸化二リン）などの縮合リン酸（ポリリン酸）などが含まれる。また、前記ポリリン酸には下記式（１）
 6）で表される縮合リン酸類も含まれる。



（式中、uは２以上の整数を示す）。

前記式において、uは、好ましくは２～２００の整数、さらに好ましくは３～１００の整数である。

複数の塩形成可能な部位を有するリン酸は、少なくとも一部の部位がアミンや尿素などの他のアミノ基含有化合物と部分塩（ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸尿素などの縮合酸の部分塩；オルトリン酸尿素などの非縮合酸の部分塩など）を形成してもよい。

アミノ基を有する窒素含有環状化合物のリン酸塩としては、アミノ基含有トリアジン化合物のリン酸塩、例えば、非縮合リン酸塩（オルトリン酸メラミン、ホスホン酸メラミンなどの非縮合リン酸のメラミン塩；前記メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロ

ン塩、グアナミン塩など)、ポリリン酸塩〔ピロリン酸メラミン塩（ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ジメラミン）、これらのピロリン酸メラミン塩に対応する三リン酸塩、四リン酸塩などのポリリン酸メラミン類；前記ポリリン酸メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩など〕などが例示できる。また、ポリリン酸塩は、硫酸に由来する硫黄原子を含んでいてもよい。前記トリアジン塩に対応するトリアゾール塩なども使用できる。

ポリリン酸塩には、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、メタリン酸メラミン・メラム・メレム複塩や、前記イオウ原子を含むポリ酸（リン原子の他に、イオウ原子、酸素原子などを含むポリ酸）のメラミン・メラム・メレム複塩なども含まれる。これらの複塩の詳細は特開平10-306081号公報、特開平10-306082号公報を参照できる。

（2）アミノ基を有する窒素含有化合物の硫酸塩

硫酸としては、ペルオクソー硫酸、硫酸、亜硫酸等の非縮合硫酸、ペルオクソ二硫酸やピロ硫酸等の縮合硫酸などが挙げられる。

アミノ基を有する窒素含有化合物の硫酸塩としては、アミノ基含有トリアジン化合物の硫酸塩、例えば、縮合硫酸塩〔硫酸メラミン類（硫酸メラミン、硫酸ジメラミン、硫酸グアニルメラミンなど）、硫酸メラミンに対応する亜硫酸メラミンなどの非縮合硫酸メラミン類；前記非縮合硫酸メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩など〕、縮合硫酸塩〔ピロ硫酸メラミン類（ピロ硫酸メラミン、ピロ硫酸ジメラミンなど）、ピロ硫酸メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩など〕などが例示できる。また、前記トリアジン塩に対応するトリアゾール塩も使用できる。

なお、硫酸メラミンは、例えば、特開平8-231517号公報に記載の方法などにより得ることができる。ピロ硫酸ジメラムは、例えば、A.C.S. Symposium Series No. 425 “Fire and Polymers

”、第15章、211～238頁（American Chemical Society, Washington D.C., 1990）、特開平10-306082号公報に記載の方法などにより得ることができる。

（3）アミノ基を有する窒素含有環状化合物のスルホン酸塩

- 5 スルホン酸としては、 C_{1-10} アルカンスルホン酸（例えば、メタ
ンスルホン酸、エタンスルホン酸、エタジスルホン酸など）、 C_{6-20}
アリールスルホン酸（例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンス
ルホン酸など）等の有機スルホン酸などが挙げられる。

- アミノ基を有する窒素含有環状化合物のスルホン酸塩としては、
10 アミノ基含有トリアジン化合物（例えば、メラミン、メラム、メレ
ム、メロン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンな
ど）のスルホン酸塩〔スルホン酸メラミン類（メタンスルホン酸メ
ラミン、メタンスルホン酸メラム、メタンスルホン酸メレム、メ
タンスルホン酸メラミン・メラム・メレム複塩、メタンスルホン酸グ
15 アナミンなど）〕が例示できる。

（4）アミノ基を有する窒素含有環状化合物のホウ酸塩

ホウ酸としては、オルトホウ酸、メタホウ酸などの非縮合ホウ酸
；四ホウ酸、無水ホウ酸などの縮合ホウ酸などが挙げられる。

- アミノ基を有する窒素含有環状化合物のホウ酸塩としては、アミ
20 ノ基含有トリアジン化合物のホウ酸塩、例えば、非縮合ホウ酸塩〔
オルトホウ酸メラミン塩（オルトホウ酸モノ乃至トリメラミンなど
のオルトホウ酸メラミン塩）、前記メラミン塩に対応するメレム塩、
メラム塩、メロン塩、グアナミン塩などのオルトホウ酸塩；前記オ
ルトホウ酸塩に対応するメタホウ酸塩〕、ポリホウ酸塩〔縮合ホウ酸
25 メラミン塩（無水ホウ酸メラミン、四ホウ酸メラミンなど）、前記メ
ラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩
〕などが例示できる。

また、窒素含有環状化合物とホウ酸との混合物を高温、高湿下で
保持する方法（特開平11-79720号公報に記載の方法など）

などによっても得ることができる。このような窒素含有環状化合物（トリアジン化合物）のホウ酸塩としては、例えば、DMS社から「melapur」、Joseph Storey & Co LTD社から「STORFLAM MLB」、Budenheim Iberica Comercial社から「BUDIT 313」などとして入手可能である。

前記酸素酸塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

アミノ基を有する窒素含有環状化合物と酸素酸との割合は、特に制限されないが、例えば、前者／後者（モル比）＝1／20～20／1、好ましくは1／10～10／1（例えば1／5～10／1）、特に1／2～8／1程度である。窒素含有環状化合物が有するアミノ基と酸素酸の塩形成可能部位との当量比も特に制限されず、例えば、10／1～1／2、好ましくは5／1～1／1、特に4／1～1／1程度である。

（c）アミノ基を有する窒素含有環状化合物と有機リン酸との塩
アミノ基を有する窒素含有環状化合物としては、前記（a）と同様のアミノ基を有する窒素含有環状化合物が例示できる。

有機リン酸としては、例えば、前記（b）の項で例示した非縮合リン酸〔リン酸（オルトリン酸など）、ホスホン酸など〕の部分エステル、及び有機基で置換されたホスホン酸又はホスフィン酸などが例示できる。有機リン酸は、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と塩を形成可能な部位を少なくとも1つ有していればよい。

リン酸エステル（有機オルトリン酸）には、アルコール類（一価又は多価アルコール、一価又は多価のフェノール類）のリン酸モノ又はジエステルが含まれる。前記アルコール類には、前記ポリアリレート系樹脂の項で例示した一価のアルコール（特にC₁₋₁₀脂肪族モノオール）及び脂肪族ポリオールの他、グリセロール、ペンタエリスリトールなどのC₁₋₁₀脂肪族ポリオール；ニトリロトリメタノールなどのヘテロ原子を有するC₂₋₁₀脂肪族ポリオール；シクロペントール、シクロヘキサノールなどのC₅₋₈脂環族モノオール（好

ましくはC₅₋₆シクロアルカノール)；シクロヘキサンジオールなどのC₅₋₈脂環族ジオール(好ましくはC₅₋₆シクロアルカンジオール)；フェノール、アルキルフェノール(例えば、p-又はm-クレゾール、3, 5-キシレノール、トリメチルフェノール、t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、ノニルフェノールなどのモノ乃至トリC₁₋₂₀アルキルフェノール)、アリールフェノール(例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール)、ナフトール、ヒドロキシビフェニルなどの一価フェノール類；前記ポリアリレート系樹脂の項で例示した一価のアラルキルアルコール及び芳香族環ジオールなどが含まれる。

このようなリン酸エステルとしては、メチルホスフェート、ジブチルホスフェートなどのモノ又はジC₁₋₁₀アルキルホスフェート；エチレングリコールモノホスフェート、ペンタエリスリトールビスホスフェートなどのC₂₋₁₀脂肪族多価アルコールのモノ乃至テトラホスフェート；モノフェニルホスフェート、モノクレジルホスフェート、モノキシレニルホスフェート、モノトリメチルフェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、ジクレジルホスフェート、ジキシレニルホスフェート、ジトリメチルフェニルホスフェートなどの置換基(C₁₋₄アルキル基など)を有していてもよい一価フェノール類のリン酸エステル(例えば、C₁₋₄アルキル基を有していてもよいモノ又はジC₆₋₁₄アリールホスフェート)；フェニレンビスホスフェートなどの置換基(C₁₋₄アルキル基など)を有していてもよい多価フェノール類のモノ又はジホスフェート(例えば、C₁₋₄アルキル基を有していてもよいC₆₋₁₄アリーレンモノ又はジホスフェート)など]、アルキル-アリールリン酸エステル[メチルフェニルホスフェートなどのC₁₋₁₀アルキルC₆₋₁₄アリールホスフェート(好ましくはC₁₋₆アルキルC₆₋₁₀アリールホスフェート)など]などが含まれる。

有機ホスホン酸には、前記リン酸エステルに対応するホスホン酸

モノエステル、ホスホン酸のリン原子に直接結合した水素原子が有機基（脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基などの有機基）で置換された有機ホスホン酸、前記アルコール類の有機ホスホン酸モノエステルなどが含まれる。

- 5 前記有機ホスホン酸には、脂肪族ホスホン酸〔メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸などのアルキルホスホン酸；1-ヒドロキシエチリデン-1-ホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などの脂肪族ポリオールモノ又はジホスホン酸エステル；ホスホノ酢酸、3-ホスホノプロピオン酸などのホスホノ C_{1-10} 脂肪族カルボン酸又はそのカルボン酸エステル（ホスホノ酢酸エチル、3-ホスホノプロピオン酸エチルなどのホスホノカルボン酸のカルボン酸エステル類など）などのホスホノカルボン酸類などの置換基（ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル基など）を有していてもよい C_{1-10}
- 10 アルキル基で置換されたホスホン酸（好ましくは C_{1-6} アルキル置換ホスホン酸）；エチレンビスホスホン酸などの C_{1-10} アルキレンジホスホン酸；ニトリロトリス（メチルホスホン酸）〔ニトリロトリス（メチレン）〕トリスホスホン酸などのヘテロ原子を有する脂肪族多価基で置換されたホスホン酸など〕、芳香族ホスホン酸〔フェニル
- 15 ホスホン酸、トリルホスホン酸などの C_{6-10} アリールホスホン酸；ホスホノ安息香酸などのホスホノ C_{7-15} 芳香族カルボン酸又はそのカルボン酸エステル（ホスホノ安息香酸エチルなどのホスホノ芳香族カルボン酸のカルボン酸エステル類など）などのホスホノカルボン酸；フェニレンビスホスホン酸などの置換基（ C_{1-4} アルキル基など）を有していてもよい芳香族多価基で置換されたホスホン酸など
- 20 〕などが含まれる。また、前記有機ホスホン酸はポリマーと結合したホスホン酸（ポリビニルホスホン酸など）であってもよい。

有機ホスホン酸モノエステルには、前記有機ホスホン酸と前記リン酸エステルの項で例示のアルコール類とのモノエステル、例えば

、メチルホスホン酸モノメチルエステルなどのC₁₋₁₀アルキルホスホン酸モノC₁₋₆アルキルエステル；ホスホノカルボン酸のジエステル（エトキシカルボニルメチルホスホン酸モノエチル、エトキシカルボニルエチルホスホン酸モノエチルなどのC₂₋₆アルコキシカルボニルC₁₋₆アルキルホスホン酸モノC₁₋₆アルキルエステルなど）；メチルホスホン酸モノフェニルエステルなどのC₁₋₁₀アルキルホスホン酸モノC₆₋₁₀アリールエステル；フェニルホスホン酸モノメチルエステルなどのC₆₋₁₀アリールホスホン酸C₁₋₆アルキルエステル；フェニルホスホン酸モノフェニルエステルなどのC₆₋₁₀アリールホスホン酸モノC₆₋₁₀アリールエステルなどが含まれる。なお、前記ホスホン酸エステルは、環状ホスホン酸エステル（9，10-ジヒドロ-10-ヒドロキシ-10-オキソ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなど）であってもよい。

有機ホスフィン酸には、ホスフィン酸のリン原子に有機基（脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基）が結合した有機ホスフィン酸が含まれる。このような有機ホスフィン酸としては、前記置換ホスホン酸に対応する置換ホスフィン酸、例えば、メチルエチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸などのモノ又はジC₁₋₁₀アルキルホスフィン酸；メチルフェニルホスフィン酸などのC₁₋₁₀アルキルC₆₋₁₀アリールホスフィン酸；フェニルホスフィン酸などのC₆₋₁₀アリールホスフィン酸；ホスフィニコカルボン酸〔ホスフィニコジ酢酸などのホスフィニコジC₁₋₆脂肪族カルボン酸；3-（メチルホスフィニコ）プロピオン酸などのC₁₋₆アルキルホスフィニコモノC₁₋₆脂肪族カルボン酸、3-（フェニルホスフィニコ）プロピオン酸などのC₆₋₁₀アリールホスフィニコモノC₁₋₆脂肪族カルボン酸、これらのホスフィニコカルボン酸のカルボン酸エステルなど；ホスフィニコモノ又はジC₆₋₁₀アリールカルボン酸又はそのカルボン酸エステル〕；ヒドロキシホスフィンオキシド（1-ヒドロキシジヒドロホスホニルオキシド、1-ヒド

ロキシホスホランオキシドなど)などが挙げられる。

- 前記有機リン酸塩は、塩形成可能な部位の一部又は全部でアミノ基を有する窒素含有環状化合物と塩を形成でき、いずれの塩も使用できる。このような有機リン酸塩としては、アミノ基含有トリアジン化合物の塩、例えば、有機リン酸エステルのメラミン塩（ペンタエリスリトールビスホスフェート・メラミン、ペンタエリスリトールビスホスフェート・ジメラミンなど）、 C_{1-6} アルキル置換ホスホン酸のメラミン塩、 C_{1-6} 脂肪族ジオールのモノ又はジホスホン酸エステルのメラミン塩（1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸・ジメラミン、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸・テトラメラミンなど）、ヘテロ原子を有する脂肪族多価基で置換されたホスホン酸のメラミン塩〔ニトリロトリス（メチルホスホン酸）・テトラメラミン塩、ニトリロトリス（メチルホスホン酸）・ヘキサメラミン塩など〕、及び C_{6-10} アリールホスホン酸・メラミン（フェニルホスホン酸・メラミン、フェニルホスホン酸・ジメラミンなど）、ホスフィニコカルボン酸・メラミン塩〔3-（フェニルホスフィニコ）プロピオン酸・メラミン、3-（フェニルホスフィニコ）プロピオン酸・ジメラミンなどのアリールホスフィニコカルボン酸・メラミン塩〕；前記メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩；並びにペンタエリスリトールビスホスフェート・メラミン・メレムなどの前記メラミン塩に対応する複塩などが挙げられる。また、前記トリアジン化合物塩に対応するトリアゾール塩も使用できる。このような有機リン酸塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- 25 このようなアミノ基を有する窒素含有化合物（特に、アミノ基含有トリアジン化合物）の有機リン酸塩の製造方法は、特に制限されないが、例えば、前記窒素含有化合物と有機リン酸と含む溶液又は分散液（水-アセトン混合系、水-アルコール混合系などの水溶液又は懸濁液など）を、適当な温度（例えば50～100℃程度）で

攪拌、混合し、生成する沈殿物を分離、乾燥する方法などにより製造できる。

(d) アミノ基を有する窒素含有環状化合物とヒドロキシル基を有する窒素含有環状化合物との塩

- 5 アミノ基を有する窒素含有環状化合物としては、前記 (a) と同様のアミノ基を有する窒素含有環状化合物が例示できる。

ヒドロキシル基を有する窒素含有環状化合物には、少なくとも 1 つのヒドロキシル基と、少なくとも 1 つの窒素原子を環のヘテロ原子として有するヘテロ環とで構成された化合物が含まれる。前記ヘ
10 テロ環としては、前記アミノ基を有する窒素含有環状化合物に対応するヘテロ環が例示できる。好ましい窒素含有環は、前記と同様に、複数の窒素原子を環の構成原子として有する 5 又は 6 員不飽和窒素含有環、特に、トリアジンなどである。

トリアジン化合物としては、前記アミノ基を有する窒素環状化合物の項で例示したトリアジン化合物に対応するヒドロキシル基含有
15 トリアジン化合物が例示できる。ヒドロキシル基は、トリアジン環の適当な部位（窒素原子及び炭素原子、特に炭素原子）、例えば、2-位、3-位、4-位、5-位、2, 4-位、3, 5-位、4, 5-位、2, 4, 6-位、4, 5, 6-位等の位置に置換していてもよい。ヒドロキシル基の個数は、特に制限されず、1～4個、特に1
20 ～3個（例えば、2～3個）程度である。好ましいヒドロキシル基含有トリアジン化合物は、ヒドロキシル基含有 1, 3, 5-トリアジン類、特にシアヌール酸、アンメリン、アンメリドなどのシアヌール酸又はその誘導体などである。

- 25 アミノ基を有する窒素含有環状化合物とヒドロキシル基を有する窒素含有環状化合物との塩としては、トリアジン類とシアヌール酸又はその誘導体との塩、例えば、メラミンシアヌレートなどのシアヌール酸のメラミン塩；メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩（例えば、グアナミンシアヌレート、ア

セトグアナミンシアヌレート、ベンゾグアナミンシアヌレートなど）などが含まれる。

これらの塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- アミノ基を有する窒素含有環状化合物とヒドロキシル基を有する
- 5 窒素含有環状化合物との割合は、特に制限されないが、例えば、前者／後者（モル比）＝1／2～3／1、好ましくは1／1～2／1程度である。

（e）ポリリン酸アミド

- ポリリン酸アミドとしては、前記酸素酸の項で例示したリン酸類
- 10 と、 $-N=C=N-$ 又は $-N=C(-N<)_2$ で表されるユニットを有する化合物（シアナミド誘導体など）との縮合物であり、アミド態の窒素を含有する高分子化合物である。このようなポリリン酸アミドは、通常、前記リン酸と前記シアナミド誘導体とを、尿素及びリン酸尿素から選択された少なくとも一種（結合剤）の存在下で加熱
- 15 （焼成など）することにより得られる。

前記リン酸類としては、非縮合リン酸（オルトリン酸、メタリン酸など）、ポリリン酸、リン酸の部分エステル（ポリリン酸アンモニウム、リン酸尿素など）などが好ましく使用できる。リン酸類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- 20 前記シアナミド誘導体としては、アミノ基含有トリアジン類（メラミン、メラム、メレム、メロン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのアミノ基含有1, 3, 5-トリアジン類、3-アミノ-1, 2, 4-トリアジンなどのアミノ基含有1, 2, 4-トリアジン類など）、アミノ基含有トリアゾール類（2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-トリアゾールなどのアミノ基含有1, 3,
- 25 4-トリアゾール類など）などの環状シアナミド誘導体；グアニジン類〔グアニジン、グアニジン誘導体（ジシアンジアミド、グアニル尿素など）など〕などの非環状シアナミド誘導体などが挙げられる。好ましいシアナミド誘導体は、アミノ基含有1, 3, 5-トリ

アジン類、グアニジン又はその誘導体、特にメラミンなどである。
このようなシアナミド誘導体は、1種で又は2種以上組み合わせて
使用できる。

ポリリン酸アミドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき
5 る。ポリリン酸アミドについては、例えば、特開平7-13846
3号公報を参照できる。このようなポリリン酸アミドは、特公昭5
3-2170号公報、特公昭53-15478号公報、特公昭55
-49004号公報、特開昭61-126091号公報、特開平1
0-81691号公報、米国特許第4043987号明細書などに
10 記載の方法などにより製造できる。ポリリン酸アミドは、「スミセー
フPM」[住友化学工業(株)製]、「タイエンS」[太平化学産業(株)製]、
「MPP」[(株)三和ケミカル製]、「Melapur」[DSM社製]、
「Exolit」[クラリアント社製]、「AMGARD」[Albright & Wilson社製]として市販されている
15 。

(f) 環状尿素化合物

環状尿素化合物は、少なくとも1つの尿素ユニット-NHCONH-を環の構成ユニットとして有する限り、特に制限されず、単環化合物、芳香族炭化水素環との縮合環、架橋環などのいずれであっ
20 てもよい。このような環状尿素化合物には、環状モノウレイド、環状ジウレイド等が挙げられる。さらに、環状尿素化合物には、前記環状尿素に対応する環状チオ尿素類なども含まれる。これらの環状尿素化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

環状モノウレイドとしては、例えば、アルキレン尿素[メチレン
25 尿素、エチレン尿素、クロトニリデン尿素(CDU)などのC₁₋₁₀
アルキレン尿素(好ましくはC₁₋₆アルキレン尿素)など]、アルケニレン尿素(ビニレン尿素、シトシン等のC₂₋₁₀アルケニレン尿素など)、アルキニレン尿素[C₂₋₁₀アルキニレン尿素(好ましくはC₂₋₆アルキニレン尿素)など]、アリーレン尿素(イメサチンなど)、

ジカルボン酸のウレイド（パラバン酸、ジメチルパラバン酸、バルビツル酸、5, 5-ジエチルバルビツル酸、ジリツル酸、ジアルル酸、アロキサン、アロキサン酸、イソシアヌール酸、ウラミル等）、 β -アルデヒド酸のウレイド [ウラシル、5-メチルウラシル（チミン）、ジヒドロウラシル、ウラゾール、ベンゾイレン尿素等]、 α -オキシ酸のウレイド [ヒダントイン、5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 1-メチレンビス（5, 5-ジメチルヒダントイン）]、アラントイン等のヒダントイン類など]、又はその誘導体などが例示できる。

- 10 環状ジウレイドとしては、例えば、尿酸、3-メチル尿酸、プソイド尿酸、アセチレン尿素（グリコールウリル）、 α -オキシ酸のジウレイド [1, 1-メチレンビス（5, 5-ジメチルヒダントイン）]、アラントインなど]、p-ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド（アロキサンチン、プルプル酸等）、又はその誘導体
15 などが例示できる。

環状チオ尿素類としては、エチレンチオ尿素、チオバルビツル酸、ジチオウラゾール、チオヒダントイン、ジチオヒダントイン等が例示できる。

- これらの環状尿素化合物のうち、2つの尿素ユニットを環の構成ユニットとして有する環状ジウレイド（2つの尿素ユニットを有する環状チオ尿素類も含む）、特にアセチレン尿素、尿酸、それらの誘導体が好ましい。

- これらの窒素含有化合物のうち、アミノ基を有する窒素含有環状化合物とポリリン酸との複塩（特にポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩）、アミノ基を有する窒素含有環状化合物とポリメタリン酸との塩（特にポリメタリン酸メラミン）、ポリリン酸アミド、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と、硫酸、ピロ硫酸、有機スルホン酸、有機ホスホン酸又は有機ホスフィン酸との塩（特に硫酸メラミン、ピロ硫酸メラム、有機スルホン酸メラム、有機ホスホン酸メ
- 25

ラミン、有機ホスフィン酸メラミン)、環状尿素化合物等が好ましい。
。

(C 2) 無機酸の金属塩

塩を構成する無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ
5 酸、炭酸、スズ酸等の各種無機酸が使用できる。好ましい無機酸は、
前記(C 1)の(b)の項で例示した酸素酸やスズ酸、特に、リン酸、
ホウ酸及びスズ酸である。

無機酸と塩を形成する金属には、アルカリ金属(カリウム、ナトリウム
10 ウムなど);アルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム、バリ
ウムなど);遷移金属(スカンジウムなどの第3A族金属;チタンな
どの第4A族金属;バナジウムなどの第5A族金属;クロム、モリ
ブデンなどの第6A族金属;マンガンなどの第7A族金属;鉄、コ
バルト、ニッケル、パラジウムなどの第8族金属;及び銅、銀など
15 の第1B族金属)、第2B族金属(亜鉛、カドミウム、水銀など)、
第3B族金属(アルミニウムなど)、第4B族金属(スズ、鉛など)、
第5B族金属(アンチモン、ビスマスなど)などが含まれる。こ
れらの金属は一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(リン酸の金属塩)

リン酸としては、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン
20 酸などの非縮合リン酸;次リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸
塩(三リン酸塩、四リン酸塩など)、ポリメタリン酸塩($\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ など)、
無水リン酸塩類($\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ など)などの縮合リン酸、
特に非縮合リン酸が好ましい。

金属は、多価金属、例えば、アルカリ土類金属、遷移金属、周期
25 表2B~3B族金属、特に、アルカリ土類金属が好ましい。

リン酸の金属塩としては、前記リン酸と多価金属との塩の他、こ
の多価金属リン酸塩に対応するリン酸水素塩が挙げられ、前記金属
塩には、配位子(例えば、ヒドロキソ、ハロゲンなど)が配位して
いてもよい。

リン酸の金属塩としては、例えば、ピロリン酸塩 ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ など)、ポリメタリン酸塩 [$\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ など]、無水リン酸塩類 ($\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ など) の他、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ などの縮合リン酸塩を使用してもよいが、リン酸水素塩を用いるのが好ましい。

このようなリン酸水素塩としては、例えば、オルトリン酸水素マグネシウム (リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウムなど)、オルトリン酸水素カルシウム (リン酸二水素カルシウム、第二リン酸カルシウムなど) などのアルカリ土類金属リン酸水素塩；
10 リン酸水素マンガン (リン酸水素マンガン(III)など)、リン酸水素鉄 [$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ など] 等の遷移金属リン酸水素塩；リン酸水素亜鉛、リン酸水素カドミウムなどの周期表第 2 B 族金属のリン酸水素塩；リン酸水素アルミニウムなどの周期表第 3 B 族金属のリン酸水素塩；リン酸水素スズなどの周期表第 4 B 族金属のリン酸水素塩な
15 どの非縮合リン酸水素塩などである。これらのうち、実質的に無水のリン酸水素金属塩、特にアルカリ土類金属リン酸水素塩 [リン酸二水素マグネシウム、リン酸二水素カルシウム、第二リン酸カルシウム (CaHPO_4) など] が好ましい。

(ホウ酸の金属塩)

20 ホウ酸としては、オルトホウ酸、メタホウ酸などの非縮合ホウ酸；ピロホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸及び八ホウ酸などの縮合ホウ酸、並びに塩基性ホウ酸などが好ましい。

金属としては、アルカリ金属などを用いてもよいが、アルカリ土類金属、遷移金属、周期表 2 B 族金属の多価金属が好ましい。

25 ホウ酸金属塩は、通常、含水塩であり、例えば、非縮合ホウ酸塩 [オルトホウ酸カルシウム、メタホウ酸カルシウムなどのアルカリ土類金属非縮合ホウ酸塩；オルトホウ酸マンガン、メタホウ酸銅などの遷移金属非縮合ホウ酸塩；メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸カドミウムなどの周期表第 2 B 族金属の非縮合ホウ酸塩 (特にメタホウ酸

塩)など]、縮合ホウ酸塩(四ホウ酸三マグネシウム、ピロホウ酸カルシウムなどのアルカリ土類金属縮合ホウ酸塩;四ホウ酸マンガン、二ホウ酸ニッケルなどの遷移金属縮合酸塩;四ホウ酸亜鉛、四ホウ酸カドミウムなどの周期表第2B族金属の縮合ホウ酸塩など);塩
5 基性ホウ酸塩(塩基性ホウ酸亜鉛、塩基性ホウ酸カドミウムなどの周期表第2B族金属の塩基性ホウ酸塩など)などが挙げられる。また、これらのホウ酸塩に対応するホウ酸水素塩(例えば、オルトホウ酸水素マンガンなど)なども使用できる。特に、アルカリ土類金属又は周期表第2B族金属ホウ酸塩(非縮合又は縮合ホウ酸塩)、特
10 に、(含水)ホウ酸亜鉛類、(含水)ホウ酸カルシウム類が好ましい。

(スズ酸の金属塩)

スズ酸としては、スズ酸、メタスズ酸、オルトスズ酸、ヘキサヒドロオクソスズ酸等が例示できる。金属としては、アルカリ金属や
15 、アルカリ土類金属、遷移金属、周期表2B族金属等の多価金属が例示できる。スズ酸の金属塩は、通常、含水塩であり、例えば、スズ酸のアルカリ金属塩(例えば、スズ酸ナトリウムやスズ酸カリウム等)、スズ酸のアルカリ土類金属塩(例えば、スズ酸マグネシウムなど)、スズ酸の遷移金属塩(例えば、スズ酸コバルトなど)、スズ
20 酸の周期表2B族金属塩(例えば、スズ酸亜鉛など)が例示できる。これらのスズ酸の金属塩のうち、スズ酸のアルカリ土類金属、周期表2B族金属塩、特に(含水)スズ酸カルシウム類、(含水)スズ酸亜鉛類が好ましい。スズ酸の金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

25 リン酸、ホウ酸及びスズ酸以外の無機酸(酸素酸)の金属塩としては、前記リン酸金属塩及びホウ酸金属塩に対応する各種金属塩が使用できる。

これらの無機酸の金属塩のうち、リン酸金属塩、特にアルカリ土類金属リン酸水素塩(例えば、リン酸水素カルシウム)が好ましい

。

これらの難燃助剤（C）は、エポキシ系化合物、カップリング剤（シラン系化合物、チタネート系化合物、アルミニウム系化合物など）、クロム系化合物などの表面改質剤により処理してもよい。また、
5 難燃助剤（C）は、金属、ガラス、トリアジン誘導体のシアヌール酸塩、熱硬化性樹脂（例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂又はこれらの共縮合樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミドなど）、熱可塑性樹脂などで被覆処理してもよい。これらの処理のうち、通常、熱硬化性樹脂（例えば、フェノール樹脂やエポキシ樹脂など）で被覆処理する。例えば、
10 難燃助剤（C）の被覆処理方法として、特開昭52-125489号公報、特開昭62-21704号公報、特開昭63-110254号公報、特開平8-53569号公報、特開平8-53574号公報、特開2000-169120号公報、特開2001-131293号公報などを参照することができる。難燃助剤（C）と被覆成分との割合は、特に制限されないが、例えば、被覆成分が被覆難燃助剤（C）の0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量
15 20 %（例えば、0.1～8重量%）程度である。

以上のような難燃助剤（C）は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

無機酸の金属塩の割合は、樹脂の特性を損わない限り特に制限されず、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～30重量部、
25 好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは3～15重量部程度である。

（D）安定助剤

難燃剤（特にリン酸エステル）に対する安定助剤には、活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（D1）及び撥水性化

合物（D 2）が含まれる。

（D 1） 活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物

活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物としては、
環状エーテル基（エポキシ基、オキセタン基（環）など）、酸無水物
5 基、イソシアネート基、オキサゾリン基（環）、オキサジン基（環）、カルボジイミド基等から選択された少なくとも一種の官能基を有する化合物が例示できる。

環状エーテル基を有する化合物のうち、エポキシ基を有する化合物には、脂環式化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジルエー
10 テル化合物、グリシジルアミン化合物、エポキシ基含有ビニル共重合体、ジエン系単量体の単独又は共重合体のエポキシ化物〔エポキシ化ポリブタジエン；ジエン系単量体と他の共重合性単量体との共重合体のエポキシ化物、例えば、エポキシ化（スチレンーブタジ
15 ン共重合体）などのジエン系単量体とスチレン系単量体との共重合体のエポキシ化物など〕、トリグリシジルイソシアヌレート、エポキシ変性（ポリ）オルガノシロキサン等が含まれる。

脂環式化合物としては、例えば、不飽和結合をエポキシ化した脂
環式化合物（ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジ
20 ンオキシド等）、脂環式エポキシ樹脂（アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイ
クリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロペンタジエン
ジオキシド、ビニルシクロヘキセンモノ乃至ジオキシド等）等が挙げられる。

グリシジルエステル化合物としては、例えば、飽和脂肪族カルボ
25 ン酸グリシジルエステル（酢酸グリシジルエステル、プロピオン酸
グリシジルエステル、酪酸グリシジルエステル、ペラルゴン酸グリ
シジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリ
シジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ベヘン酸グリ
シジルエステル、パーサティック酸グリシジルエステル等の飽和

C₂₋₂₄脂肪族カルボン酸グリシジルエステルなど)、飽和脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステル(コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ドデカン二酸ジグリシジルエステル等のC₄₋₁₈飽和脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステルなど
5)、不飽和カルボン酸グリシジルエステル[(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、エタクリル酸グリシジルエステル、イタコン酸グリシジルエステル、ベヘノール酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、ステアロール酸グリシジルエステル等の不飽和C₂₋₂₄脂肪族カルボン酸グリシ
10 ジルエステルなど]、脂環族カルボン酸グリシジルエステル(シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステルなど)、芳香族カルボン酸グリシジルエステル(安息香酸グリシジルエステル、*t*-ブチル安息香酸グリシジルエステル、*p*-トルイン酸グリシジルエステル等)、芳香族ジカルボン酸ジグリシジルエステル(テレフタル酸ジグリ
15 シジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル等)等が挙げられる。

グリシジルエーテル化合物としては、例えば、アルキルグリシジ
ルエーテル化合物(*n*-ブチルグリシジルエーテルなどのC₁₋₆アル
20 キルグリシジルエーテルなど)、アリールグリシジルエーテル化合物
(フェニルグリシジルエーテルなど)、ビスフェノール型エポキシ樹脂
[ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールA
D型エポキシ樹脂等のビス(ヒドロキシフェニル)C₁₋₁₀アルカン
骨格を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等]
25 、ノボラック型エポキシ樹脂(例えば、フェノールノボラック型、
クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等)、脂肪族型エポキシ樹脂(水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールモノ
乃至ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラ
グリシジルエーテル等)、単環式エポキシ樹脂(例えば、レゾルシン

グリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂など）等が挙げられる。

グリシジルアミン化合物としては、例えば、グリシジルアミン型エポキシ樹脂（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリ
5 グリシジルアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン等）などが挙げられる。

エポキシ基含有ビニル系重合体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートと共重合性単量体との共重合体〔例えば、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体などのC₂₋₄オレフィンー
10 グリシジル(メタ)アクリレート共重合体；エチレンーグリシジルメタクリレートースチレン共重合体などのC₂₋₄オレフィンーグリシジル(メタ)アクリレートースチレン共重合体；C₂₋₄オレフィンーグリシジル(メタ)アクリレートー(メタ)アクリロニトリルー
15 スチレン共重合体；スチレンー(メタ)アクリロニトリルーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体など〕、エポキシ変性スチレン系樹脂〔例えば、エポキシ変性ポリスチレンースチレン共重合体；ジエン系モノマー（ブタジエン、イソプレンなど）がランダム共重合
又はブロック共重合したスチレン系樹脂を過酸化物類で処理したエポキシ変性スチレン系樹脂〔例えば、エポキシ化SBS、ダイセル
20 化学工業（株）製「エポフレンド」など〕等が例示できる。これらのエポキシ基含有化合物のうち、エポキシ樹脂、特にビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）などが好ましい。

前記環状エーテル基を有する化合物のうち、オキセタン基（環）
25 を有する化合物には、オキセタニルエステル化合物、オキセタニルエーテル化合物、オキセタニルアミン化合物、トリオキセタニルイソシアヌレート、オキセタン基含有ビニル共重合体、オキセタン変性（ポリ）オルガノシロキサン等が含まれる。

オキセタニルエステル化合物としては、例えば、飽和脂肪族カル

ボン酸オキシタニルエステル（酢酸オキシタニルエステル、プロピオン酸オキシタニルエステル、酪酸オキシタニルエステル、ペラルゴン酸オキシタニルエステル、ラウリン酸オキシタニルエステル、

5 パルミチン酸オキシタニルエステル、ステアリン酸オキシタニルエステル、ベヘン酸オキシタニルエステル、バーサティック酸オキシタニルエステル等の飽和 C_{2-24} 脂肪族カルボン酸オキシタニルエステルなど）、飽和脂肪族ジカルボン酸ジオキシタニルエステル（コハク酸ジオキシタニルエステル、アジピン酸ジオキシタニルエステル、ドデカン二酸ジオキシタニルエステル等の C_{4-18} 飽和脂肪族ジカルボン酸ジオキシタニルエステルなど）、不飽和カルボン酸オキシタニルエステル〔（メタ）アクリル酸オキシタニルエステル、エタクリル酸オキシタニルエステル、イタコン酸オキシタニルエステル、ベヘノール酸オキシタニルエステル、オレイン酸オキシタニル

10 エステル、リノール酸オキシタニルエステル、ステアロール酸オキシタニルエステル等の不飽和 C_{2-24} 脂肪族カルボン酸オキシタニルエステルなど〕、脂環族カルボン酸オキシタニルエステル（シクロヘキサンカルボン酸オキシタニルエステルなど）、芳香族カルボン酸オキシタニルエステル（安息香酸オキシタニルエステル、*t*-ブチル安息香酸オキシタニルエステル、*p*-トルイン酸オキシタニル

15 エステル等）、芳香族ジカルボン酸オキシタニルエステル（テレフタル酸ジオキシタニルエステル、イソフタル酸ジオキシタニルエステル、フタル酸ジオキシタニルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジオキシタニルエステル等）等が挙げられる。

オキシタニルエーテル化合物としては、例えば、アルキルオキシタニルエーテル化合物（*n*-ブチルオキシタニルエーテルなどの C_{1-6} アルキルオキシタニルエーテルなど）、アリールオキシタニルエーテル化合物（フェニルオキシタニルエーテルなど）、アラルキルオキシタニルエーテル化合物（ベンジルオキシタニルエーテル、キシリレンジオキシタニルエーテルなど）、ビスフェノール型オキシ

25

タン樹脂〔ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型オキセタン樹脂等のビス（ヒドロキシフェニル） C_{1-10} アルカン骨格を有するオキセタン樹脂、ビスフェノールS型オキセタン樹脂等〕、ノボラック型オキセタン樹脂（例えば、フェノール

5 ノボラック型、クレゾールノボラック型オキセタン樹脂等）、脂肪族型オキセタン樹脂（水添ビスフェノールA型オキセタン樹脂、プロピレングリコールモノ又はジオキセタニルエーテル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラオキセタニルエーテル等）、単環式オキセタン樹脂（例えば、レゾルシンオキセタニルエーテル、テトラヒ

10 ドロキシフェニルメタン型オキセタン樹脂など）等が挙げられる。

オキセタニルアミン化合物としては、例えば、オキセタニルアミン型オキセタン樹脂（テトラオキセタニルジアミノジフェニルメタン、トリオキセタニルアミノフェノール、ジオキセタニルアニリン、ジオキセタニルトルイジン等）などが挙げられる。

15 オキセタン基含有ビニル系重合体としては、例えば、エチレンーオキセタニルメタクリレート共重合体などの C_{2-4} オレフィンーオキセタニル（メタ）アクリレート共重合体や、エチレンーオキセタニルメタクリレートースチレン共重合体、オキセタン変性ポリスチレンースチレン共重合体などの C_{2-4} オレフィンーオキセタニル（メタ）アクリレートー（メタ）アクリロニトリルースチレン共重合体

20 等が例示できる。オキセタニル（メタ）アクリレート化合物として、メチルー3ー（メタ）アクリルオキシメチルオキセタン、エチルー3ー（メタ）アクリルオキシメチルオキセタンなどが挙げられる。

好ましいオキセタン化合物としては、イソフタル酸ジ〔1ーエチル（3ーオキセタニル）〕メチルエステルやテレフタル酸ジ〔1ーエチル（3ーオキセタニル）〕メチルエステルなどのオキセタニルエステル化合物、オキセタニルエーテル化合物〔例えば、ジ〔1ーエチル（3ーオキセタニル）〕メチルエーテルや3ーエチルー3ー（2ーエチルヘキシロキシメチル）オキセタンなどのアルキルオキセタニ

25

ル化合物、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタンなどのアリールオキセタニル化合物、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼンなどのアラルキルオキセタニルエーテル化合物、ビスフェノール-Aジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテルなどのビスフェノール型オキセタン樹脂、モノ乃至ポリ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル化フェノールノボラックやモノ乃至ポリ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル化クレゾールノボラックなどのノボラック型オキセタン樹脂など}、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタンなどのオキセタン変性(ポリ)オルガノシロキサン、及び前記オキセタニル単位を有する誘導体(例えば、前記[1-エチル(3-オキセタニル)]メチル単位を有する誘導体など)に対応するアルキルオキセタニル単位を有する誘導体(例えば、アルキル(3-オキセタニル)メチル単位を有する誘導体など)などが挙げられる。

酸無水物基を有する化合物としては、脂肪族ジカルボン酸無水物(無水マレイン酸、無水コハク酸等)、芳香族ポリカルボン酸無水物[無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)アルカン二無水物等]、酸無水物基を有するオレフィン系樹脂[エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンなどの無水マレイン酸変性ポリプロピレン]等が挙げられる。これらの酸無水物基含有化合物のうち、無水マレイン酸基を有するオレフィン系樹脂(例えば、エチレン-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等)が好ましい。

イソシアネート基を有する化合物としては、脂肪族イソシアネート[トリメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシ

アネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイ
 ソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、トリメ
 チルヘキサメチレンジイソシアネート等]、脂環族イソシアネート [
 シクロペンレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネー
 5 ト、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘ
 キシルイソシアネート (イソホロレンジイソシアネート; IPDI)
 、IPDIの三量体、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (
 水添MDI)、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、ビス (イソ
 シアネートメチル) シクロヘキサン (水添XDI) 等]、芳香族イソ
 10 シアネート [フェニレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシア
 ネート、ナフタレンジイソシアネート (NDI)、ジフェニルメタン
 ジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)
 、トルイジンジイソシアネート (TODI)、ジフェニルエーテルジ
 イソシアネート等]、芳香脂肪族イソシアネート [キシリレンジイソ
 15 シアネート (XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (
 TMXDI) など] などが含まれる。また、イソシアネート基を有
 する化合物には、前記イソシアネート (前記例示の脂肪族、脂環族
 、芳香族及び芳香脂肪族イソシアネート) の多量体 (例えば、2量
 体、3量体 (イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート) など)
 20 、及びポリウレタンオリゴマー又はポリマー [前記イソシアネート
 成分とポリオール成分 (エチレングリコール、プロピレングリコー
 ル、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 3
 -又は1, 2-ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチル
 グリコール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオー
 25 ル、デカンジオール等のC₂₋₁₀アルキレングリコールやこれらの縮
 合体であるポリオキシC₂₋₄アルキレングリコール等のポリエーテ
 ルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール等
) との反応生成物など]、ウレタン (メタ) アクリレート [ポリウレ
 タンオリゴマーとヒドロキシC₂₋₆アルキル (メタ) アクリレートと

の反応生成物など] 等が例示できる。これらのイソシアネート基含有化合物のうち、芳香族ポリイソシアネート（例えば、MDI、TDI等）や芳香族ポリウレタンオリゴマー等が好ましい。

- オキサゾリン基（環）を有する化合物としては、オキサゾリン、
- 5 アルキルオキサゾリン（2-メチルオキサゾリン、2-エチルオキサゾリン等のC₁₋₄アルキルオキサゾリン）やビスオキサゾリン化合物等が例示できる。ビスオキサゾリン化合物としては、2, 2'-ビス（2-オキサゾリン）、2, 2'-ビス（アルキル-2-オキサゾリン）[2, 2'-ビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2,
- 10 2'-ビス（4-エチル-2-オキサゾリン）、2, 2'-ビス（4, 4-ジメチル-2-オキサゾリン）等の2, 2'-ビス（C₁₋₆アルキル-2-オキサゾリン）など]、2, 2'-ビス（アリール-2-オキサゾリン）[2, 2'-ビス（4-フェニル-2-オキサゾリン）など]、2, 2'-ビス（シクロアルキル-2-オキサゾリン）
- 15 [2, 2'-ビス（4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン）など]、2, 2'-ビス（アラルキル-2-オキサゾリン）[2, 2'-ビス（4-ベンジル-2-オキサゾリン）など]、2, 2'-アルキレンビス（2-オキサゾリン）[2, 2'-エチレンビス（2-オキサゾリン）、2, 2'-テトラメチレンビス（2-オキサゾリン）等
- 20 の2, 2'-C₁₋₁₀アルキレンビス（2-オキサゾリン）等]、2, 2'-アルキレンビス（アルキル-2-オキサゾリン）[2, 2'-エチレンビス（4-メチル-2-オキサゾリン）、2, 2'-テトラメチレンビス（4, 4-ジメチル-2-オキサゾリン）等の2, 2'-C₁₋₁₀アルキレンビス（C₁₋₆アルキル-2-オキサゾリン）等
- 25]、2, 2'-アリーレンビス（2-オキサゾリン）[2, 2'-（1, 3-フェニレン）-ビス（2-オキサゾリン）、2, 2'-（1, 4-フェニレン）-ビス（2-オキサゾリン）、2, 2'-（1, 2-フェニレン）-ビス（2-オキサゾリン）、2, 2'-ジフェニレンビス（2-オキサゾリン）等]、2, 2'-アリーレンビス（ア

ルキル-2-オキサゾリン) [2, 2'- (1, 3-フェニレン)-
 ビス (4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'- (1, 4-フェ
 ニレン)-ビス (4, 4-ジメチル-2-オキサゾリン) 等の2,
 2'-フェニレン-ビス (C₁₋₆アルキル-2-オキサゾリン) 等]
 5、2, 2'-アリーロキシアルカンビス (2-オキサゾリン) [2,
 2'-9, 9'-ジフェノキシエタンビス (2-オキサゾリン) な
 ど]、2, 2'-シクロアルキレンビス (2-オキサゾリン) [2,
 2'-シクロヘキシレンビス (2-オキサゾリン) など]、N, N'
 -アルキレンビス (2-カルバモイル-2-オキサゾリン) [N, N'
 10'-エチレンビス (2-カルバモイル-2-オキサゾリン)、N, N'
 -テトラメチレンビス (2-カルバモイル-2-オキサゾリン)
 等のN, N'-C₁₋₁₀アルキレンビス (2-カルバモイル-2-オ
 キサゾリン) 等]、N, N'-アルキレンビス (2-カルバモイル-
 アルキル-2-オキサゾリン) [N, N'-エチレンビス (2-カル
 15バモイル-4-メチル-2-オキサゾリン)、N, N'-テトラメチ
 レンビス (2-カルバモイル-4, 4-ジメチル-2-オキサゾリ
 ン) 等のN, N'-C₁₋₁₀アルキレンビス (2-カルバモイル-C<sub>1
 -6</sub>アルキル-2-オキサゾリン) 等]、N, N'-アリーレンビス (2-
 カルバモイル-2-オキサゾリン) [N, N'-フェニレンビス
 20 (2-カルバモイル-オキサゾリン) など] 等が例示できる。また
 、オキサゾリン基を有する化合物には、オキサゾリン基を含有する
 ビニルポリマー [日本触媒 (株) 製、エポクロス R P S シリーズ、
 R A S シリーズ及び R M S シリーズなど] など含まれる。これら
 のオキサゾリン化合物のうち、ビスオキサゾリン化合物が好ましい
 25。

オキサジン基 (環) を有する化合物としては、オキサジンやビス
 オキサジン化合物等が例示できる。ビスオキサジン化合物としては
 、2, 2'-ビス (5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン
)、2, 2'-ビス (アルキル-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-

オキサジン) [2, 2'-ビス(4-メチル-5, 6-ジヒドロ-4
 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ビス(4, 4-ジメチル-5
 , 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-ビス(4
 , 5-ジメチル-5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)
 5 等の2, 2'-ビス(C₁₋₆アルキル-5, 6-ジヒドロ-4 H-1
 , 3-オキサジン)など]、2, 2'-アルキレンビス(5, 6-ジ
 ヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン) [2, 2'-メチレンビス(5
 , 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレン
 ビス(5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-
 10 ヘキサメチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサ
 ジン)等の2, 2'-C₁₋₁₀アルキレンビス(5, 6-ジヒドロ-
 4 H-1, 3-オキサジン)等]、2, 2'-アリーレンビス(5,
 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン) [2, 2'-(1, 3-
 フェニレン)-ビス(5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジ
 15 ン)、2, 2'-(1, 4-フェニレン)-ビス(5, 6-ジヒドロ
 -4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-(1, 2-フェニレン)
 -ビス(5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)、2, 2'
 -ナフチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジ
 ン)、2, 2'-ジフェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3
 -オキサジン)等]、N, N'-アルキレンビス(2-カルバモイル
 -5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン) [N, N'-エチ
 レンビス(2-カルバモイル-5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-
 オキサジン)、N, N'-テトラメチレンビス(2-カルバモイル-
 5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)等のN, N'-C₁
 25 -₁₀アルキレンビス(2-カルバモイル-5, 6-ジヒドロ-4 H-
 1, 3-オキサジン)等]、N, N'-アルキレンビス(2-カルバ
 モイル-アルキル-5, 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン
) [N, N'-エチレンビス(2-カルバモイル-4-メチル-5,
 6-ジヒドロ-4 H-1, 3-オキサジン)、N, N'-ヘキサメチ

レンビス（２－カルバモイル－４，４－ジメチル－５，６－ジヒドロ－４Ｈ－１，３－オキサジン）等の $N, N' - C_{1-10}$ アルキレンビス（２－カルバモイル－ C_{1-6} アルキル－５，６－ジヒドロ－４Ｈ－１，３－オキサジン）等]、 $N, N' -$ アリーレンビス（２－カルバモイル－５，６－ジヒドロ－４Ｈ－１，３－オキサジン）[$N, N' -$ フェニレンビス（２－カルバモイル－オキサジン）など]等が例示できる。これらのオキサジン化合物のうち、ビスオキサジン化合物が好ましい。

カルボジイミド基を有する化合物としては、芳香族カルボジイミド（ジフェニルカルボジイミド、ジナフチルカルボジイミド等のアリールカルボジイミド、２，２'－ジメチルジフェニルカルボジイミド、２，６，２'，６'－テトラエチルジフェニルカルボジイミド、２，６，２'，６'－テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド、２，４，６，２'，４'，６'－ヘキサイソプロピルジフェニルカルボジイミド、２，４，６，２'，４'，６'－トリｔ－ブチルジフェニルカルボジイミド、２，４，２'，４'－ジエチルトルルカルボジイミド等の直鎖又は分岐鎖の C_{1-6} アルキル置換アリールカルボジイミドなど）、ポリカルボジイミド[ポリ（フェニルカルボジイミド）、ポリ（ナフチルカルボジイミド）等のポリアリールカルボジイミド、ポリ（２－メチルジフェニルカルボジイミド）、ポリ（２，６－ジエチルジフェニルカルボジイミド）、ポリ（２，６－ジイソプロピルジフェニルカルボジイミド）、ポリ（２，４，６－トリイソプロピルジフェニルカルボジイミド）、ポリ（２，４，６－トリｔ－ブチルジフェニルカルボジイミド）等の直鎖又は分岐鎖の C_{1-6} アルキル置換アリールカルボジイミドのホモ又はコポリマー、ポリ[４，４'－メチレンビス（２，６－ジエチルフェニル）カルボジイミド]、ポリ[４，４'－メチレンビス（２－エチル－６－メチルフェニル）カルボジイミド]、ポリ[４，４'－メチレンビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド]、ポリ[４

- 、4'-メチレンビス（2-エチルー6-メチルシクロヘキシルフェニル）カルボジイミド]等のポリ[C₁₋₄アルキレンビス（C₁₋₆アルキル又はC₃₋₈シクロアルキルアリール）カルボジイミド]等]等が例示できる。これらのカルボジイミド基含有化合物のうち、ポリカルボジイミド、特に芳香族ポリカルボジイミドが好ましい。

これらの活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（官能基含有化合物）は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

（D2）撥水性化合物

- 10 撥水性化合物としては、フッ素系オリゴマー、シリコーン系樹脂等が例示できる。撥水性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

シリコーン系樹脂には、（ポリ）オルガノシロキサンが含まれる。

- （ポリ）オルガノシロキサンには、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のC₁₋₁₀アルキル基）、ハロゲン化アルキル基（3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化C₁₋₁₀アルキル基など）、アルケニル基（ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のC₂₋₁₀アルケニル基）、アリール基（フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のC₆₋₁₂アリール基など）、シクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC₃₋₁₀シクロアルキル基）、アラルキル基（ベンジル基、フェネチル基等のC₆₋₁₂アリール-C₁₋₄アルキル基）等の置換基を有するシロキサン等のモノオルガノシロキサン及びこれらの単独重合体や共重合体等が含まれる。前記置換基のうち、メチル基、フェニル基、アルケニル基（ビニル基など）、フルオロC₁₋₆アルキル基等が好ましい。
- 25 （ポリ）オルガノシロキサンとしては、例えば、ジアルキルシロキサン（ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（フェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサン（ジフェニル

シロキサンなど)、モノオルガノシロキサンなどの単独重合体(ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等)、又は共重合体等が含まれる。また、(ポリ)オルガノシロキサンとしては、分岐オルガノシロキサン〔東芝シリコーン(株)の商品名「XC99-5-B5664」、特開平10-139964号公報記載の化合物など〕、直鎖状、分岐状、架橋した重合体も含み、さらには、分子末端や主鎖に、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エーテル基等の置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン(例えば、変性シリコーンなど)なども使用できる。

10 これらのシリコーン系樹脂のうち、分岐構造を有していもてよいポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等が好ましい。液状オイル、熱可塑性樹脂、架橋ゴム、あるいは2種以上の複合体で使用する。

〔難燃剤及び安定助剤の使用割合〕

15 本発明では、リン含有化合物、芳香族樹脂及び特定の難燃助剤で構成された難燃剤と、特定の安定助剤とを組み合わせることにより、幅広い熱可塑性樹脂に対して、少量の添加であっても高い難燃性と耐加水分解性を付与できる。

前記熱可塑性樹脂に対する難燃剤の割合は、樹脂の特性を損わない限り特に制限されず、熱可塑性樹脂100重量部に対して、難燃剤0.1~300重量部(例えば1~300重量部)、好ましくは10~250重量部、さらに好ましくは50~200重量部程度である。

25 熱可塑性樹脂と芳香族樹脂とは、通常、異種の樹脂を使用し、その場合、熱可塑性樹脂と芳香族樹脂との割合(重量比)は、熱可塑性樹脂/芳香族樹脂=50/50~99/1(例えば、50/50~95/5)、好ましくは60/40~90/10、さらに好ましくは70/30~85/15程度である。

難燃剤における芳香族樹脂の割合は、難燃性を付与できる範囲で

適当に選択でき、リン含有化合物 100 重量部に対して、1～500 重量部（例えば、10～500 重量部）、好ましくは 10～400 重量部、さらに好ましくは 50～350 程度である。また、難燃助剤の割合は、リン含有化合物 100 重量部に対して、5～1000 重量部、好ましくは 10～500 重量部、さらに好ましくは 50～300 重量部程度である。難燃剤における芳香族樹脂と難燃助剤との割合（重量比）は、10／90～99／1、好ましくは 20／80～95／5、さらに好ましくは 40／60～90／10 程度である。

- 5 熱可塑性樹脂及び芳香族樹脂で構成された樹脂成分に対する窒素含有化合物の割合は、樹脂成分 100 重量部に対して、70 重量部以下（例えば、0.01～70 重量部程度）、好ましくは 0.01～60 重量部（例えば、0.05～50 重量部）、さらに好ましくは 0.1～40 重量部（特に 1～20 重量部）程度であり、通常、1～30 重量部（例えば、1～15 重量部）程度である。

安定助剤の割合は、樹脂の特性を損わない限り特に制限されず、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、安定助剤 0.01～100 重量部、好ましくは 0.1～80 重量部、さらに好ましくは 0.1～50 重量部程度である。

- 20 また、安定助剤の割合は、リン含有化合物 100 重量部に対して、0.1～100 重量部（例えば、1～100 重量部）、好ましくは 0.5～100 重量部（例えば、1～80 重量部）、さらに好ましくは 1～50 重量部、通常、5～60 重量部程度である。

[添加剤]

- 25 本発明の難燃性樹脂組成物は、必要に応じて種々の添加剤（例えば、他の難燃剤、ドリッピング防止剤、酸化防止剤、安定剤など）を含んでいてもよい。添加剤の全体の含有量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、0.01～50 重量部、好ましくは、0.1～30 重量部、さらに好ましくは 1～20 重量部程度である。

(他の難燃剤)

なお、本発明の難燃性樹脂組成物は、さらに難燃性を付与するため、他の難燃剤、例えば、硫黄含有難燃剤、アルコール系難燃剤、無機系難燃剤（金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物など）など
5 を含んでいてもよい。

硫黄含有難燃剤としては、有機スルホン酸（アルカンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸、アリールスルホン酸、スルホン化ポリスチレンなど）、スルファミン酸、有機スルファミン酸、有機スルホン酸アミドの塩（アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など）などが挙げられる。
10

アルコール系難燃剤としては、多価アルコール（ペンタエリスリトールなど）、オリゴマーの多価アルコール（ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなど）、エステル化された多価アルコール、置換されたアルコール、セルロース類（セルロース、ヘミセルロース、リグノセルロース、ペクトセルロース、アジポセルロースなど）、糖類（単糖類、多糖類など）などが挙げられる。
15

無機系難燃剤のうち、金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化スズ、水酸化ジルコニウムが挙げられる。金属硫化物としては、例えば、硫化亜鉛、硫化モリブテン、硫化タングステンなどが挙げられる。また、無機系
20 難燃剤には、膨張性黒鉛なども含まれる。
25

これら他の難燃剤は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

他の難燃剤の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、0.01～50 重量部程度、好ましくは 0.05～30 重量

部程度、特に 0.1 ~ 20 重量部程度の範囲から選択できる。

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、長期間安定に耐熱性を維持するために酸化防止剤及び／又は安定剤を含んでいてもよい。酸化防止剤又は安定剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系（ヒンダードアミン類など）、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤（又は安定剤）、無機系安定剤（ハイドロタルサイト、ゼオライト）などが含まれる。

フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類（ヒンダードフェノール系酸化防止剤）、例えば、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC₂₋₁₀アルキレンジオールビス〔3-（3,5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、トリエチレングリコールビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオールビス〔3-（3,5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、グリセリントリス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC₃₋₈アルキレントリオールビス〔3-（3,5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC₄₋₈アルキレントトラオールテトラキス〔3-（3,5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などが好ましい。

アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、トリ又はテトラC₁₋₃アルキルピペリジン又はその誘導体（4-位にメトキシ、ベンゾイルオキシ、フェノキシなどが置換していてもよい2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなど）、ビス（トリ、テトラ又はペンタC₁₋₃アルキルピペリジン）C₂₋₂₀アルキレンジカルボン酸

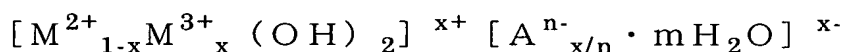
エステル[例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、オギザレートに対応するマロネート、アジペート、セバケート、テレフタレートなど;ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート]、1, 2-ビス
 5 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、フェニルナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

リン系安定剤(又は酸化防止剤)には、例えば、トリイソデシル
 10 ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(分岐C₃₋₆アルキルフェニル)ホスファイト[例えば、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)ホスファイトなど]、(分岐C₃₋₆アルキルフェニル)フェニルホスファイト[例えば、ビス(2-*t*-ブチルフェニル)フェニルホ
 15 スファイト、2-*t*-ブチルフェニルジフェニルホスファイトなど]、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、ビス(C₁₋₉アルキルアリール)ペンタエリスリトールジホスファイト[例えば、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホス
 20 ファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなど]、トリフェニルホスフェート系安定剤(例えば、4-フェノキシ-9- α -(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルオ

キシ-3, 5, 8, 10-テトラオキサー-4, 9-ジホスファスピ
ロ[5.5]ウンデカン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)
(ホスフェートなど)、ジホスフォナイト系安定剤(例えば、テトラ
キス(2, 4-ジ-*t*-ブチル)-4, 4'-ビフェニレンジホス
5 フォナイトなど)などの有機リン系安定剤が含まれる。リン系安定
剤は、通常、分岐C_{3.6}アルキルフェニル基(特に、*t*-ブチルフェ
ニル基)を有している。

ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチ
ルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば
10 、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノ
リンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリル
チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが
含まれる。

無機系安定剤には、ハイドロタルサイト及びゼオライトなどの無
15 機金属系安定剤(又は鉱物系安定剤)が含まれる。前記ハイドロタ
ルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-5
9475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例え
ば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。



20 (式中、M²⁺はMg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺などの二価金属
イオンを示し、M³⁺はAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの三価金属イオ
ンを示す。Aⁿ⁻はCO₃²⁻、OH⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻などのn価(特
に1価又は2価)のアニオンを示す。xは、0<x<0.5であり、
mは、0≤m<1である。)

25 なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4
A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業(株)から
入手可能である。

前記ゼオライトとしては、特に制限されないが、例えば、特開平
7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セル

がアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト（A型、X型、Y型、L型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト；チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど）など]など可以使用できる。

- 5 なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ（A-3、A-4、A-5）」、「ゼオスターシリーズ（KA100P、NA-100P、CA-100P）」などとして、また、X型ゼオライトは、「セオラムシリーズ（F-9）」、「ゼオスターシリーズ（NX-100P）」などとして、Y型ゼオライトは、「HSZシリーズ（320NA A）」などとして東ソー（株）、日本化学工業（株）から入手可能である。これらの無機系安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。
- 10

- これらの酸化防止剤及び／又は安定剤は単独で又は二種以上使用できる。酸化防止剤及び／又は安定剤の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部（例えば、0.05～2.5重量部）、特に0.1～2.5重量部（例えば、0.1～1重量部）程度の範囲から選択できる。
- 15

- なお、熱可塑性樹脂としてポリエステル系樹脂又はポリカーボネート系樹脂を用いる場合、前記特定の難燃助剤の項で例示したリン酸類（例えば、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ポリリン酸などの無機リン酸；ホスホノカルボン酸、含窒素リン酸などの有機リン酸など）を添加すると、熱安定性がさらに向上する。
- 20

- さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、フッ素系樹脂などのドリップ防止剤を添加してもよい。ドリップ防止剤により、燃焼時の火種及び融液の滴下（ドリップ）を抑制できる。フッ素系樹脂（フッ素含有樹脂）には、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モ
- 25

ノマーの単独又は共重合体；前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、アクリレートなどの共重合性モノマーとの共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニ
5 リデンフルオライドなどの単独重合体；テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示される。これらのフッ素樹脂は、一
10 種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

前記フッ素系樹脂は、粒子状で使用してもよく、平均粒径は、例えば、 $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $100 \sim 700 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

フッ素系樹脂の含有量は、例えば、熱可塑性樹脂と芳香族樹脂との合計 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 重量部程度、好ましくは $0.1 \sim 5$ 重量部程度、さらに好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量部程度である。

さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、目的に応じて他の添加剤を含んでいてもよい。他の添加剤としては、安定剤（紫外線吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤など）、滑剤、離型剤、着色剤、可塑剤、
20 核剤（有機カルボン酸アルカリ金属塩、有機カルボン酸アルカリ土類金属塩など）、衝撃改良剤、摺動剤などが挙げられる。

[充填剤]

本発明の難燃性樹脂組成物は、機械的強度、剛性、耐熱性及び電
25 氣的性質などをさらに向上させるため、充填剤により改質されていてもよい。充填剤には、繊維状充填剤、非繊維状充填剤（板状充填剤、粉粒状充填剤など）が含まれる。

繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、チタ

ン酸カリウム繊維、金属繊維、高融点有機質繊維（例えば、脂肪族又は芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂など）などが例示できる。

非繊維状充填剤のうち、板状充填剤には、例えば、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔などが例示できる。

粉粒状充填剤には、カーボンプラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ミルドファイバー（例えば、ミルドガラスファイバーなど）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、ケイ藻土、ウォラストナイトなどのケイ酸塩；
10 酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属の炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の硫酸塩、炭化ケイ素などの金属粉末が含まれる。

好ましい繊維状充填剤としては、ガラス繊維、カーボン繊維が挙げられ、好ましい非繊維状充填剤としては、粉粒状又は板状充填剤、特に、ガラスビーズ、ミルドファイバー、カオリン、タルク、マイカ、及びガラスフレークが挙げられる。

また、特に好ましい充填剤には、ガラス繊維、例えば、高い強度・剛性を有するガラス繊維（チョップドストランドなど）が含まれる。
20

充填剤を用いる場合、難燃性樹脂組成物中の充填剤の割合は、例えば、0.5～60重量％程度、好ましくは1～60重量％（例えば、1～50重量％）程度、さらに好ましくは1～45重量％程度である。

25 これらの充填剤の使用に当たっては、必要ならば、収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。このような収束剤又は表面処理剤としては、官能性化合物が含まれる。前記官能性化合物としては、例えば、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物、好ましくはエポキシ系化合物、特にビスフェノールA型エポ

キシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

充填剤は、前記収束剤又は表面処理剤により、収束処理又は表面処理されていてもよい。処理の時期については、充填剤の添加と同時に処理してもよく、添加前に予め処理してもよい。

- 5 また、併用される官能性表面処理剤又は収束剤の使用量は、充填剤に対して5重量%以下、好ましくは0.05～2重量%程度である。

これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。本発明の難燃性樹脂組成物は、前記添加剤のうち、酸化防止剤（
10 ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤）、安定剤（無機系安定剤）、ドリッピング防止剤（フッ素系樹脂）、及び充填剤から選択された少なくとも一種を含有するのが好ましい。

本発明の難燃剤は、燃焼時に樹脂表面の炭化を促進するためか、樹脂を高度に難燃化できる。また、リン含有化合物と、芳香族樹脂
15 と、特定の難燃助剤とを組み合わせることにより、少量であっても熱可塑性樹脂を効果的に難燃化でき、ブリードアウトや耐熱性を低下させることもない。

〔難燃性樹脂組成物の製造方法〕

本発明の難燃性樹脂組成物は、粉粒体混合物や熔融混合物であってもよく、熱可塑性樹脂と、難燃剤と、安定助剤と、必要によりドリッピング防止剤や他の添加剤などを用いる方法で混合することにより調製できる。例えば、（1）各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練し押出してペレットを調製した後、成形する方法、（2）一旦、組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し
20 、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、（3）成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法などが採用できる。さらに、押出機によるペレットの製造方法としては、（1）脆性充填剤（ガラス系充填剤など）を除く成分を先に熔融混合した後に、脆性充填剤成分を混合する製造方法、（
25

2) リン含有化合物及び脆性充填剤（ガラス系充填剤など）を除く成分を先に熔融混合した後に、脆性充填剤及びリン含有化合物を（同じフィード位置で）同時混合する製造方法、（3）リン含有化合物及び脆性充填剤（ガラス系充填剤など）を除く成分を先に熔融混合した後に、脆性充填剤及びリン含有化合物を（別々のフィード位置で）順次混合する製造方法等が採用できる。この押出機によるペレット製造において、少量の芳香族化合物やハロゲン化合物（ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロホルム、トリクロロエチレンなど）を分散助剤として押出時に配合してもよい。この分散助剤は押出機のベント口から混練樹脂より除去される。また、成形品に用いられる組成物の調製において、熱可塑性樹脂の粉粒体（例えば、ポリエステル系樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体）と、他の成分（難燃剤など）とを混合して熔融混練すると、他の成分の分散を向上させるのに有利である。

15 なお、ハンドリングの観点から、非樹脂状成分（リン含有化合物、窒素含有化合物、無機酸の金属塩、官能基含有化合物など）と、樹脂状成分（熱可塑性樹脂、芳香族樹脂、官能基含有樹脂、撥水性化合物など）とを一旦熔融混合することにより、マスターバッチを調製すると便利である。特に、リン含有化合物として赤リンを併用する
20 場合、マスターバッチを調製する場合が多い。また、樹脂状成分でマスターバッチを構成する場合、熱可塑性樹脂の一部をマスターバッチに用いることが多い。

マスターバッチには、例えば、(a)熱可塑性樹脂の一部と非樹脂状成分とで構成されたマスターバッチ、(b)芳香族樹脂と非樹脂状成分とで構成されたマスターバッチ、(c)芳香族樹脂と樹脂状難燃剤と非樹脂状成分とで構成されたマスターバッチ、(d)熱可塑性樹脂の一部と芳香族樹脂と非樹脂状成分とで構成されたマスターバッチ、(e)熱可塑性樹脂の一部と樹脂状成分と非樹脂状成分とで構成されたマスターバッチ、(f)熱可塑性樹脂の一部と芳香族樹脂と樹

脂状成分と非樹脂状成分とで構成されたマスターバッチなどが挙げられる。

なお、前記マスターバッチは、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フッ素系樹脂、酸化防止剤、リン系安定剤、無機系安定剤、
5 充填剤などを含有していてもよい。

このようにして得られたマスターバッチと、熱可塑性樹脂と、必要に応じて、残りの成分とを熔融混合することにより、難燃性樹脂組成物を製造できる。

また、本発明の難燃性樹脂組成物を熔融混練し、押出成形、射出
10 成形、圧縮成形などの慣用の方法で成形でき、形成された成形品は、難燃性および成形加工性に優れているため、種々の用途に使用できる。例えば、電気・電子部品、オフィスオートメーション（OA）機器部品、家電機器部品、機械機構部品、自動車部品、包装材料やケースなどに好適に用いることができる。

15

産業上の利用可能性

本発明では、熱可塑性樹脂と、リン含有化合物、芳香族樹脂、及び特定の難燃助剤で構成された難燃剤と、特定の安定助剤とを組み合わせるので、ハロゲン系難燃剤を使用することなく、少量であっ
20 ても難燃化できる。特に、樹脂の特性を低下させることなく、難燃剤のモールドデポジット及びブリードアウト（又はブルーミング）を有効に抑制できる。また、難燃剤としてリン酸エステルを用いても、耐加水分解性に優れた難燃性樹脂組成物が得られる。さらに、このような樹脂組成物により、難燃性が改善された成形体を得ること
25 ができる。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

尚、下記の試験により樹脂組成物の難燃性、ブルーミング性及び耐加水分解性を評価した。

（難燃性の評価）

UL 94 に準拠して、試験片の厚み 0.8 mm で難燃性を評価した。

（ブルーミング性の評価）

0.8 mm の燃焼試験片を 150℃ で 5 時間加熱し、試験片表面の染み出し状態を目視観察し、以下の判断基準によりブルーミング性を評価した。

- 10 ○：染み出しが全く見られない
 △：若干の染み出しが見られる
 ×：著しい染み出しが見られる。

（耐加水分解性の評価）

- 15 射出成形により ISO 引張試験片を作製し、引張試験片の PCT 試験（測定条件：121℃×100%RH、2気圧、24時間）を行い、PCT 試験前後の引張強度を測定し、引張強度保持率%を耐加水分解性の指標とした。

〔熱可塑性樹脂 R〕

- 20 R-1：ポリブチレンテレフタレート [ジュラネックス、固有粘度 = 1.0、ポリプラスチックス（株）製]

R-2：ポリスチレン [MFR = 1.0 g / 10 分、トーヨースチロール（株）製]

R-3：ポリエチレンテレフタレート [ベルベット EFG、カネボウ合繊（株）製]。

- 25 R-4：アクリロニトリルースチレン共重合体 [セビアン NJD、ダイセル化学工業（株）製]

〔難燃剤〕

〔リン含有化合物 A〕

A-1：レゾルシノールビス（ジ-2,6-キシレニルホスフェー

ト) [P X 2 0 0、大八化学工業 (株) 製]

A-2 : ハイドロキノンビス (ジ-2, 6-キシレニルホスフェート) [P X 2 0 1、大八化学工業 (株) 製]

A-3 : ビフェノールビス (ジ-2, 6-キシレニルホスフェート) [P X 2 0 2、大八化学工業 (株) 製]

A-4 : ビスフェノール-Aビス (ジフェニルホスフェート) [C R 7 4 1、大八化学工業 (株) 製]

A-5 : フェノキシホスファゼン [3~4 環状物混合体]

A-6 : エチルメチルホスフィン酸アルミニウム塩

10 A-7 : 1, 4-ピペラジンジイルテトラフェニルホスフェート [N, N'-ビス (ジフェノキシホスフィニル) ピペラジン]

[芳香族樹脂 B]

B-1 : ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル (P P E ポリマー Y P X-1 0 0 F、三菱ガス化学 (株) 製)

15 B-2 : ポリカーボネート [パンライト L 1 2 2 5、帝人化成 (株) 製]

B-3 : ポリアリレート [ポリアリレート U 1 0 0、ユニチカ (株) 製]

20 B-4 : ノボラック型フェノール樹脂 [スミライトレジン P R-5 3 6 4 7、住友デュレズ (株) 製]

B-5 : ポリ (1, 4-フェニレン) スルフィド

B-6 : ノボラック型エポキシ樹脂 [E P P N-2 0 1、日本化薬 (株) 製]

25 B-7 : ナイロン M X D 6 [レニー 6 0 0 2、三菱エンジニアリング プラスチックス (株) 製]

[難燃助剤 C]

[窒素含有環状化合物 C 1]

C 1-1 : ポリリン酸メラム [P M P 2 0 0、日産化学工業 (株) 製]

- C 1 - 2 : ポリリン酸アミド [スミセーフ P M、住友化学工業 (株) 製]
- C 1 - 3 : ポリリン酸メラミン [P M P 1 0 0、日産化学工業 (株) 製]
- 5 C 1 - 4 : 硫酸メラミン [アピノン 9 0 1、(株) 三和ケミカル]
- C 1 - 5 : ポリリン酸メラミン [M e l a p u r 2 0 0、D S M 社製]
- C 1 - 6 : メラミンシアヌレート [M C 6 1 0、日産化学工業 (株) 製]
- 10 [無機酸金属塩 C 2]
- C 2 - 1 : 無水リン酸一水素カルシウム : [平均粒子径 = 約 3 0 μ m、太平化学産業 (株) 製]
- C 2 - 2 : 硼酸亜鉛 [ファイアーブレーク Z B、ボラックス・ジャパン (株) 製]。
- 15 [安定助剤 D]
- [活性水素に対して反応性の官能基を有する化合物 (安定助剤 D 1)]
- D 1 - 1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [エピコート 8 2 8、油化シェルエポキシ (株)]
- 20 D 1 - 2 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [エピコート 1 0 0 4 K、油化シェルエポキシ (株)]
- D 1 - 3 : エチレンーグリシジルメタクリレートースチレン共重合体 [モディパー A 4 1 0 0、日本油脂 (株) 製]
- D 1 - 4 : エチレンーグリシジルメタクリレートメタクリル酸メチル共重合体 [モディパー A 4 2 0 0、日本油脂 (株) 製]
- 25 D 1 - 5 : エポキシ変性スチレンースチレン共重合体 [レゼタ G P 5 0 0、東亜合成 (株) 製]
- D 1 - 6 : イソホロンジイソシアネート [V E S T A N T T 1 8 9 0]

D 1 - 7 : カルボジイミド [カルボジライト H M V - 8 C A、日清紡績 (株) 製]

D 1 - 8 : 2, 2' - (1, 3 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン)

5 D 1 - 9 : オキサゾリン基含有ビニルポリマー [エポクロス R A S - 1 0 2 0、日本触媒 (株) 製]

D 1 - 1 0 : バーサティック酸グリシジルエステル

D 1 - 1 1 : 1, 4 - ビス {[3 - エチル - 3 - オキシタニルメトキシ] メチル} ベンゼン [O X T - 1 2 1、東亜合成 (株) 製]

10 D 1 - 1 2 : ジ [1 - エチル (3 - オキシタニル)] メチルエーテル [O X T - 2 2 1、東亜合成 (株) 製]

[撥水性化合物 (安定助剤 D 2)]

D 2 - 1 : ジメチルシリコンオイル [7 5 0 0 c s t]

[無機充填剤 E]

15 E - 1 : 直径 1 0 μ m、長さ 3 m m のガラスチョップドストランド

E - 2 : 炭酸カルシウム

E - 3 : タルク

[酸化防止剤 F]

20 F - 1 : ペンタエリスリトール - テトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] [イルガノックス 1 0 1 0、チバガイギー (株) 製]。

[安定剤 G]

25 G - 1 : ビス (2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト [アデカスタブ P E P 3 6、アデカアーガス (株) 製]

G - 2 : テトラキス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト [サンドスタブ P - E P Q、サンド (株) 製]

G - 3 : ハイドロタルサイト [D H T - 4 A、協和化学工業 (株)]

製]

G-4 : ゼオライト [ゼオラム A-3、東ソー (株) 製]

[ドリップング防止剤 H]

H-1 : ポリテトラフルオロエチレン。

5 実施例 1 ~ 40 及び比較例 1 ~ 11

前記成分を表 1 ~ 表 5 の割合 (重量部) で混合し、押出機により混練押出して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を射出成形により燃焼試験用成形品と引張評価用成形品を作製し、燃焼性、ブルーミング性、耐加水分解性を評価した。結果を表 1 ~ 表 5 に示す。

表 1

[illegible]

表 2

実施例																
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
熱可塑性樹脂 R 重量部	R-3 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-1 90	R-3 90
	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 10	R-2 90
リン含有化合物 A 重量部	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-3 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40
	B-3 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-1 35
芳香族樹脂 B 重量部																
窒素含有環状化合物 C1 重量部	C1-1 13	C1-2 13	C1-3 13	C1-3 13	C1-4 13	-	-	C1-1 13	C1-1 13	C1-1 10	C1-5 5	C1-5 5	C1-1 5	C1-1 13	C1-1 13	C1-1 13
	-	-	-	-	-	C2-1 15	C2-1 15	-	-	-	C2-1 5	C2-1 5	C2-2 5	-	-	-
無機酸の金属塩 C2 重量部	D1-2 2	D1-3 4	D1-3 4	D1-6 4	D1-7 4	D1-2 2	D1-7 2	D1-2 2	D1-2 2	D2-1 1	D1-2 2	D1-7 2	D1-2 2	D1-2 2	D1-7 2	D1-7 2
	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8
	G-2 0.8	-	-	-	-	-	-	G-1 0.8	G-2 0.8	-	-	-	-	G-1 0.8	G-1 0.8	G-1 0.8
トリップンク防止剤 H 重量部	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	-	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3
	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94 燃焼試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ブルミグ性																
耐加水分解性																
引張強度保持率(%)	85	74	82	82	83	83	81	79	82	80	79	84	81	82	77	77

表 3

	比較例				
	1	2	3	4	5
熱可塑性樹脂 R 重量部	R-1 100	R-1 100	R-1 100	R-1 100	R-1 90
	-	-	-	-	R-2 10
リン含有化合物 A 重量部	-	A-1 40	A-1 40	A-1 40	A-1 40
芳香族樹脂 B 重量部	B-1 35	-	B-1 35	B-1 35	B-1 35
窒素含有環状化合物 C1 重量部	C1-1 15	C1-1 15	-	C1-1 15	C1-1 13
無機酸の金属塩 C2 重量部	-	-	-	-	-
安定助剤 D1 重量部	D1-2 2	D1-2 2	-	-	-
安定助剤 D2 重量部	-	-	-	-	-
無機充填剤 E 重量部	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8
安定剤 G 重量部	-	-	-	-	-
ドリップ・シット防止剤 H 重量部	H-1 1.3	H-1 1.3	-	H-1 1.3	H-1 1.3
UL94 燃焼試験	HB	HB	V-2	V-0	V-0
フルーミング性	○	×	△	○	○
耐加水分解性 引張強度保持率(%)	81	76	53	51	55

表 4

	実施例													
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40				
熱可塑性樹脂 R 重量部	R-1 90	R-3 40	R-1 90	R-1 45 R-3 45	R-1 90	R-1 50 R-3 30	R-1 75	R-1 90	R-1 90	R-1 90				
	R-2 10	R-4 20	R-2 10	R-2 10	R-4 10	R-4 20	R-4 25	R-4 10	R-2 10	R-4 10				
	A-1 40	A-1 35	A-1 40	A-4 40	A-1 40	A-1 35	A-1 50	A-5 40	A-1 20 A-6 20	A-7 40				
芳香族樹脂 B 重量部	B-1 35	B-6 5	B-1 35	B-1 35	B-1 35	B-7 15	B-2 75	B-1 35	B-1 35	B-1 35				
窒素含有環状化合物 C1 重量部	C1-1 13	C1-1 50	C1-6 13	C1-1 13	C1-6 13	C1-1 15 C1-6 50	C1-6 100	C1-6 13	C1-6 13	C1-6 13				
安定助剤 D 重量部	D1-1 3	D1-11 3	D1-1 3	D1-2 3	D1-1 3	D1-1 3	D1-1 5	D1-1 3	D1-1 3	D1-1 3				
	D1-10 3		D1-12 3		D1-11 3	D1-11 3	D1-11 5	D1-11 3	D1-11 3	D1-11 3				
無機充填剤 E 重量部	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 80	E-1 90	E-1 150	E-1 80	E-1 80	E-1 80				
	E-2 2	E-2 2		E-3 2		E-2 3		E-2 2	E-2 2	E-2 2				
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 1	F-1 1.5	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8				
	-	G-2 0.8	G-3 2	G-2 0.8 G-4 2	G-3 3	G-2 1	G-2 1.5 G-4 5	-	-	-				
安定剤 G 重量部	-													
ドリップ防止剤 H 重量部	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.5	H-1 2.5	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3				
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0				
フルミグ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
耐加水分解性														
引張強度保持率(%)	88	94	93	91	96	92	91	96	97	91				

表 5

	比較例					
	6	7	8	9	10	11
熱可塑性樹脂 R 重量部	R-1 90	R-1 45 R-3 45	R-1 75	R-1 90	R-1 90	R-1 90
	R-2 10	R-2 10	R-4 25	R-4 10	R-2 10	R-4 10
リン含有化合物 A 重量部	A-1 40	A-4 40	A-1 50	A-5 40	A-1 20 A-6 20	A-7 40
芳香族樹脂 B 重量部	B-1 35	B-1 35	B-2 75	B-1 35	B-1 35	B-1 35
窒素含有環状化合物 C1 重量部	C1-6 13	C1-1 13	C1-6 100	C1-6 13	C1-6 13	C1-6 13
安定助剤 D 重量部	-	-	-	-	-	-
無機充填剤 E 重量部	E-1 80	E-1 80 E-3 2	E-1 150	E-1 80 E-2 2	E-1 80 E-2 2	E-1 80
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 1.5	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8
安定剤 G 重量部	-	-	-	-	-	-
トリッピング防止剤 H 重量部	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 2.5	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3
UL94燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
ブルーミング性	○	○	○	○	○	○
耐加水分解性 引張強度保持率(%)	53	55	48	70	65	52

表から明らかなように、リン含有化合物（A）、芳香族樹脂（B）、及び特定の難燃助剤（C）で構成された難燃剤と、特定の安定助剤（官能性化合物及び／又は撥水性化合物）（D）とを組み合わせ用

5 いた実施例は、いずれも、これらの成分のいずれかを欠く比較例に比べ、難燃性、ブルーミング性及び耐加水分解性に優れていた。

請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂と難燃剤とで構成された難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン含有化合物（A）と、芳香族樹脂（B）
5 と、窒素含有化合物（C 1）及び無機酸の金属塩（C 2）から選択された少なくとも一種の難燃助剤（C）とで構成されており、前記樹脂組成物が、さらに活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（D 1）及び撥水性化合物（D 2）から選択された少なくとも一種の安定助剤（D）を含む難燃性樹脂組成物。
- 10 2. 熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂及びアクリル系樹脂から選択された少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
- 15 3. 熱可塑性樹脂が、1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、C₂₋₄アルキレンテレフタレート及びC₂₋₄アルキレンナフタレートから選択された少なくとも1種の単位を有するホモ又はコポリエステルである請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
- 20 4. 熱可塑性樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレートを主成分とするコポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、及びエチレンテレフタレートを主成分とするコポリエステルから選択された少なくとも一種である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
- 25 5. リン含有化合物（A）が、リン酸エステル、リン酸エステルアミド、ホスホニトリル化合物、有機ホスホン酸化合物及び有機ホスフィン酸化合物から選択された少なくとも1種である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
6. リン含有化合物（A）がモノマー型又はポリマー型リン酸エステルである請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

7. 芳香族樹脂（B）が、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、芳香族ナイロン、ポリアリレート系樹脂、芳香族エポキシ樹脂、並びにヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂から選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

8. 芳香族樹脂（B）が、ポリフェニレンスルフィド系樹脂又はポリフェニレンオキシド系樹脂である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

9. 窒素含有化合物（C 1）が、アミノ基を有する窒素含有環状化合物、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と酸素酸との塩、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と有機リン酸との塩、アミノ基を有する窒素含有環状化合物とヒドロキシル基を有する窒素含有化合物との塩、ポリリン酸アミド及び環状尿素化合物から選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

10. 窒素含有化合物（C 1）が、アミノ基を有する窒素含有環状化合物とポリリン酸との複塩、アミノ基を有する窒素含有環状化合物とポリメタリン酸との塩、ポリリン酸アミド、アミノ基を有する窒素含有環状化合物と、硫酸、ピロ硫酸、有機スルホン酸、有機ホスホン酸又は有機ホスフィン酸との塩、及び環状尿素化合物から選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

11. 窒素含有化合物（C 1）が、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、ポリメタリン酸メラミン、ポリリン酸アミド、硫酸メラミン、ピロ硫酸メラム、有機スルホン酸メラム、有機ホスホン酸メラミン及び有機ホスフィン酸メラミンから選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

12. 無機酸の金属塩（C 2）が、リン酸、ホウ酸及びスズ酸から選択された少なくとも一種の酸素酸と多価金属との塩である請

求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

1 3. 活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（D 1）が、環状エーテル基、酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基、オキサジン基、及びカルボジイミド基から選択された
5 少なくとも一種の官能基を有する化合物である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

1 4. 撥水性化合物（D 2）が、フッ素系オリゴマー及びシリコーン系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

10 1 5. 熱可塑性樹脂と芳香族樹脂（B）との割合（重量比）が、熱可塑性樹脂／芳香族樹脂（B）＝50／50～99／1である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

1 6. 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して難燃剤 0.1～300 重量部及び安定助剤 0.01～100 重量部を含有する請求項 1
15 記載の難燃性樹脂組成物。

1 7. 難燃剤が、リン含有化合物（A）100 重量部に対して芳香族樹脂（B）10～500 重量部、及び難燃助剤（C）5～1000 重量部を含んでおり、安定助剤（D）の割合が、リン含有化合物（A）100 重量部に対して、1～100 重量部である請求項
20 1 記載の難燃性樹脂組成物。

1 8. ポリエステル系樹脂と難燃剤とで構成された難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン酸エステルと、ポリフェニレンスルフィド系樹脂及びポリフェニレンオキシド系樹脂から選択された少なくとも一種の芳香族樹脂と、窒素含有化合物及び無機酸の
25 金属塩から選択された少なくとも一種の難燃助剤とで構成されており、前記樹脂組成物が、さらに活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物及び撥水性化合物から選択された少なくとも一種の安定助剤を含む難燃性樹脂組成物。

1 9. さらに、スチレン系樹脂を含む請求項 1 8 記載の難燃性

樹脂組成物。

20. 安定助剤の割合が、リン酸エステル100重量部に対して、0.1～100重量部である請求項18記載の難燃性樹脂組成物。

- 5 21. さらに、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤、無機系安定剤、フッ素系樹脂及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

22. 熱可塑性樹脂と、請求項1記載の難燃剤と、請求項1記載の安定助剤とを混合して難燃性樹脂組成物を製造する方法。

- 10 23. 請求項1記載の難燃性樹脂組成物で形成された成形体。

24. 電気・電子部品、オフィスオートメーション機器部品、家電機器部品、自動車部品、又は機械機構部品である23記載の成形体。

International application No.
PCT/JP02/12405

PCT/JP02/12405

Int.Cl⁷ C08L101/00

B. FIELDS SEARCHED

Int.C1⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

WPI/L

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-111059 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; examples (Family: none)	1-24
A	JP 10-195283 A (Teijin Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; examples (Family: none)	1-24
A	JP 11-152402 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 08 June, 1999 (08.06.99), Claims; examples & US 5814690 A & EP 903370 A1	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

*	Special categories of cited documents:
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T”	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X”	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y”	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&”	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2003 (10.03.03)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-111059 A (住友ベークライト株式会社) 1997.04.28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 10-195283 A (帝人株式会社) 1998.07.28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 1 1 - 1 5 2 4 0 2 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌ ムール・アンド・カンパニー) 1 9 9 9 . 0 6 . 0 8 , 特許請求の範囲、実施例 & U S 5 8 1 4 6 9 0 A & E P 9 0 3 3 7 0 A 1	1 - 2 4